

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-197595  
(43)Date of publication of application : 31.07.1997

---

(51)Int.Cl. G03C 1/035  
G03C 1/047  
G03C 7/00

---

(21)Application number : 08-003567 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD  
(22)Date of filing : 12.01.1996 (72)Inventor : HARA TAKESHI  
SAITO MITSUO

---

## (54) SILVER HALIDE EMULSION AND PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CONTAINING SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide the photographic sensitive material superior in sensitivity, graininess, pressure resistance, and storage stability and improved in development speed by using the emulsion containing a gelatin having chemically modified NH<sub>2</sub> groups and flat silver halide grains occupying at least specified projection areas of the total silver halide grains.

**SOLUTION:** The silver halide emulsion comprises a dispersion medium containing the gelatin with the NH<sub>2</sub> groups chemically modified and the flat silver halide grains occupying at least  $\geq 50\%$  of the projection areas of the total silver halide grains. A variation coefficient in the distribution of a silver iodide content in the silver halide grains is  $\geq 30\%$  and a variation coefficient in the diameters of circles corresponding to the grains is  $\leq 20\%$ . At least  $\geq 50\%$  of the flat silver halide grains have  $\geq 10$  dislocation lines per each grain.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3484287

[Date of registration] 17.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-197595

(43)公開日 平成9年(1997)7月31日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup> G 0 3 C	識別記号 1/035	序内整理番号 5 1 0	F I G 0 3 C 1/035	1/047 7/00	H G M	技術表示箇所 5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 43 頁)						

(21)出願番号 特願平8-3567

(22)出願日 平成8年(1996)1月12日

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 原 健史  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 斎藤 光雄  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いた写真感光材料

(57)【要約】

【課題】 1. 階調が硬闊で現像進行性に優れ、圧力性、保存性の良好な乳剤を見いだすことであり、2. 感度、粒状、圧力性、保存性に優れ、かつ現像進行性の改良された写真感光材料を提供する。

【解決手段】 分散媒と平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の該分散媒が、NH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンを含み、かつ、該平板状ハロゲン化銀粒子が全ハロゲン化銀粒子の投影面積の少なくとも50%を占め、該ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が30%以下であり、円相当径の変動係数が20%以下であることを特徴とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】分散媒と平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の該分散媒が、NH<sub>3</sub>基が化学修飾されたゼラチンを含み、かつ、該平板状ハロゲン化銀粒子が全ハロゲン化銀粒子の投影面積の少なくとも50%を占め、該ハロゲン化銀粒子の汎化銀含有率の粒子間分布の変動係数が30%以下であり、円相当径の変動係数が20%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】請求項1の乳剤において、該平板状ハロゲン化銀粒子の少なくとも50%以上が1粒子あたり10本以上の転位線を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真乳剤及び写真感光材料に関するものであり、特に感度、粒状性、階調、耐圧力性、現像性、保存安定性に優れたハロゲン化銀乳剤及び写真感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】平行な2枚以上の双晶面を含むハロゲン化銀粒子は平板状の形態を有する。この平板状の粒子のうちアスペクト比が2以上のものを平板状ハロゲン化銀粒子とする。(以下「平板粒子」と呼ぶ)ここで言うアスペクト比とは平板粒子の厚さに対する直径の比で示される。さらに粒子の直径とは粒子を投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また厚みは平板粒子を構成する二つの平行な主表面の距離で示される。この平板粒子はその写真特性として以下の点が挙げられる。

- 1) 体積に対する表面積の比率(以下比表面積と言う)が大きく、多量の増感色素を表面に吸着させる事ができる。その結果、色増感感度が相対的に高い。
- 2) 平板粒子を含む乳剤を塗布し、乾燥した場合、その粒子が支持体表面に平行に配列する為、粒子による光散乱が低減できシャープネス、解像力を向上させる事ができる。またこの配列により塗布層の厚さを薄くでき、シャープネスを向上できる。
- 3) 比表面積が大きいので、現像進行を速くする事ができる。
- 4) カバリングパワーが高く省銀化できる。

この様に多くの利点を有する為に、従来から高感度の市販感材に用いられてきている。

【0003】特開昭58-113926号、同58-113927号、同58-113928号にはアスペクト

2

比が8以上の乳剤粒子が開示されている。

【0004】しかしながら、前記公報の実施例に見られる様に、周知の調製法による平板粒子は単分散性が充分でない。これは

- ①平板粒子の投影面積径の分布が広い
- ②平板粒子以外に、棒状粒子、テトラポット状粒子、一重双晶粒子や非平行な双晶面を有する粒子が混じっている事を意味する。この為

③特性曲線の硬調化(いわゆる高ガンマ)が期待できない

④大粒子と小粒子が混在した乳剤を化学増感した場合に、化学増感の最適条件が大粒子と小粒子とでは異なる為、両者に対して最適化学増感を行う事が難しい

⑤大粒子と小粒子が混在した乳剤塗布層に比べ、单分散大粒子を上層に、单分散小粒子を下層に塗布する重層系の方が光の利用効率の点で高感度になるが、この効果を十分に利用できない、などの欠点を持つ。

【0005】従って、これまで平板粒子の単分散化の試みが種々なされてきており、いくつかの公開公報がある。

特開昭52-153428号の单分散平板粒子は核にAgI晶を用いるという制約があり、かつ得られる粒子形状は平板粒子比率が少ないものである。特開昭55-142329号は平板粒子の单分散化の為の成長条件を開示したものであるが、生成した粒子は平板粒子の比率が低いものであった。特開昭51-39027号の单分散双晶粒子は核形成後、ハロゲン化銀溶剤を加えて熟成し、次に成長させる方法であるが、得られる粒子は、平板粒子比率が低く、かつアスペクト比も低い。粒子形成プロセスとして、この公報と同様の单分散双晶粒子公報として、特開昭61-112142号がある。この公報においては球状粒子を種晶として用いる為、アスペクト比が2.2以下であり、平板粒子比率も低い平板粒子乳剤しか得られなかった。仏国特許第2534036号記載の单分散平板粒子は、核形成後、ハロゲン化銀溶剤を用いずに熟成する方法で形成するものであり、得られた平板粒子の円相当径の変動係数(円相当径の標準偏差を平均円相当径で割った数値を100倍した数値)が15%のものが記載されている。この特許の実施例に掲載されている粒子写真で計算すると三角形平板粒子の投影面積が50%以上である。この三角形平板粒子は、J.E.

Maskasky, J.Imaging Sci., 31, 1987年, p15~26によると、主表面に平行の双晶面を3枚有する粒子である。

【0006】特開昭63-11928号、同63-151618号及び特開平2-838号には六角形平板粒子を含む单分散平板粒子が開示されている。この六角平板粒子は、上記の三角平板粒子と異なり、平行な双晶面を2枚有する平板粒子である。上記の特開平2-838号の実施例1には、平行な双晶面を2枚有する平板粒子の全投影面積に占める割合が99.7%で且つその円相当

径の変動係数が10. 1%の単分散平板粒子の記載がある。

【0007】米国特許第5147771号、同5171659号、同5147772号、同5147773号には、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマーを核形成時に存在させる事により単分散平板粒子を得る製造方法が開示されている。また欧州特許第514742A号には、変動係数が10%以下の単分散平板粒子乳剤が開示されている。この公報においても、その実施例においては全て上記のポリアルキレンオキシドブロックコポリマーが使用されている。

【0008】これらの検討により、粒子形状的にも、サイズ分布的にも単分散性が著しく向上した。しかし、平板粒子の厚さを薄くすればする程、得られる粒子のサイズ分布が、広くなるという問題はまだ解決されていなかった。該粒子特性を粒子形成時の分散媒を変えることにより改良する事が試みられてきている。例えば Kelly [Journal of Photographic Science, 6巻, 16~22 (1958年)] は種々の条件で酸化された酸化処理ゼラチンと  $X^-$  を含む水溶液中に  $A g N O_3$  水溶液を添加し、 $A g B r I$  平板粒子を形成している。 $H_2O_2$  等で酸化された酸化処理ゼラチンの使用は Sheppard や、他の多くの著書によって記述されている。その詳細は英国特許第245456号、フランス特許768015号、Gelatin in Photography-Monographs on the Theory of Photography from the Research Laboratory of the Eastman Kodak Co. No.3.D. Van Nostrand Co., New York に記載されている。また、該酸化により、メチオニン基がメチオニンスルフォキシドに変化する事が確認されており、Journal of Photographic Science, 16巻, 68~69 (1968) に記載されている。

【0009】最近、厚さ0.2  $\mu m$ 以下の平板粒子を(メチオニン含率<30  $\mu mol/g$ )の酸化処理ゼラチン分散媒溶液中で製造する事が開示されている(例えば特開昭62-157024号)。該ゼラチンを用いて平板粒子を製造すると、76°C以下のすべての温度において非酸化ゼラチンに比べてより薄い平板粒子が形成される。しかし、粒子の厚さが薄くなる程、生成粒子のサイズ分布が広くなる事に変りはない。欧州特許第514742A号では該酸化ゼラチンとポリアルキレン化合物の存在下で、主平面が{111}面の  $A g B r$  平板粒子を形成し、該欠点を改良する方法が開示されている。しかし、主平面形状が正六角形からいびつに歪んだ平板粒子であり、かつ、感度、粒状性、耐圧力性、階調、現像性、保存安定性で満足すべきものではなかった。

【0010】さらに、ハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成が单一でない場合、例えば沃奥化銀、塩沃奥化銀の場合などは、粒子の形状のみを上記のように単分散な平板粒子にしても、それだけでは、必ずしも上記で期待されたような、階調の硬調化、粒子間の化学増感のばらつきの

減少などの効果が十分に得られなかった。すなわち、階調、現像進行性、圧力性、保存性が不十分でありさらなる改良が望まれていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】すなわち、本発明の課題は、1. 階調が硬調で現像進行性の優れ、圧力性、保存性の良好な乳剤を見いだすことであり、2. 感度、粒状、圧力性、保存性に優れ、かつ現像進行性の改良された写真感光材料を見いだすことである。

10 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の前記課題は下記手段により達成された。

1) 分散媒と平板状ハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀写真乳剤において、該乳剤の該分散媒が、 $NH_3$  基が化学修飾されたゼラチンを含み、かつ、該平板状ハロゲン化銀粒子が全ハロゲン化銀粒子の投影面積の少なくとも50%を占め、該ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率の粒子間分布の変動係数が30%以下であり、円相当径の変動係数が20%以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

20 2) 1) の乳剤において、該平板状ハロゲン化銀粒子の少なくとも50%以上が1粒子あたり10本以上の転位線を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

3) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有する写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層に1)に記載のハロゲン化銀乳剤を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0013】

30 【発明の実施の形態】その他、本発明の好ましい態様は次の通りである。

(1) 少なくとも分光増感色素を吸着したハロゲン化銀粒子と、分散媒を有するハロゲン化銀乳剤において、該ハロゲン化銀粒子の投影面積の75~100%がアスペクト比が2~50、厚さが0.02~0.3  $\mu m$ の平板粒子であり、その直径分布の変動係数が0~20%、分光増感色素の吸着被覆率の変動係数が0~30%である事を特徴とするハロゲン化銀乳剤。

40 (2) 該平板粒子が少なくとも  $10^{-7} mol/mol Ag$  以上でセレン増感されており、かつ、該平板粒子のSeの含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が30%以下である事を特徴とする前記(1)記載のハロゲン化銀乳剤。

(3) 該平板粒子が少なくとも  $10^{-7} mol/mol Ag$  以上で金増感されており、かつ、該平板粒子の金の含有率が該平板粒子の表面積に比例しており、該比例定数の粒子間バラツキの変動係数が30%以下である事を特徴とする前記(1)、(2)記載のハロゲン化銀乳剤。

【0014】本発明の乳剤は平板状ハロゲン化銀粒子を含有する。該平板状ハロゲン化銀粒子は全ハロゲン化銀

粒子の投影面積の少なくとも50%を占める。好ましくは80%、さらに90%以上が特に好ましい。本発明の平板粒子は単分散であることを特徴とするが、ここでいう単分散性は、変動係数で表される。本発明の平板粒子の単分散性は、変動係数で20%以下であり、15%以下が好ましく、さらに10%以下が特に好ましい。本発明の単分散平板粒子の平均アスペクト比は2以上100以下であり、好ましくは4以上20以下である。ここで平均アスペクト比とは、乳剤中に存在する0.2μm径以上の全ての平板粒子のアスペクト比の平均値を言う。また、平板粒子の形状平板性を表す値として、平板化度がある。ここで言う平板化度とは平板粒子の厚さの2乗に対する直径の比で示される。さらに粒子の直径とは粒子を投影面積と等しい面積を有する円の直径を指すものとする。また厚みは平板粒子を構成する二つの平行な主表面の距離で示される。平均平板化度とは、乳剤中に存在する0.2μm径以上の全ての平板粒子の平板化度の平均値を言う。

【0015】本発明の乳剤は分散媒の30~100重量%がNH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンを含むものである。そのNH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンの割合は分散媒の30~100重量%、好ましくは分散媒の50~100重量%である。

【0016】次に本発明のハロゲン化銀乳剤の製法について述べる。本発明のハロゲン化銀乳剤は、核形成→熱成→成長の過程で製造することができる。核形成、熱成過程で該修飾ゼラチンを用いた場合は、それらの過程における反応溶液のpHは該修飾ゼラチンの等電点以上のpHが好ましく、(等電点pH+0.2)~pH10がより好ましく、(等電点pH+0.4)~pH7が更に好ましい。核形成時に添加するAgNO<sub>3</sub>の添加量は反応溶液1リットルあたり1g以上が好ましく、1.8g以上がより好ましく、3~30gが更に好ましい。核形成は反応溶液中へのAg<sup>+</sup>液とX<sup>-</sup>液の同時混合添加法、または2~1000回の複数交互シングルジェット添加法で行う事がより好ましい。

【0017】以下に、本発明による製造の核形成、熱成、および成長の各過程について説明する。

#### 1. 核形成

平板粒子の核形成は、一般には保護コロイドの水溶液を保持する反応容器に、銀塩水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加して行われるダブルジェット法、あるいはハロゲン化アルカリを含む保護コロイド溶液に銀塩水溶液を添加するシングルジェット法が用いられる。また、必要に応じて銀塩を含む保護コロイド溶液にハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法も用いることができる。さらに、必要に応じて特開昭2-44335号に開示されている混合器に保護コロイド溶液と銀塩溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加し、ただちにそれを反応容器に移すことによって平板粒子の核形成を行うこともでき

る。また、米国特許第5104786号に開示されているように、ハロゲン化アルカリと保護コロイド溶液を含む水溶液をパイプに通しそこに銀塩水溶液を添加することにより核形成を行うこともできる。核形成は、保護コロイドを分散媒とし、pBrが1~4の条件で分散媒形成することが好ましい。保護コロイドとしては、ゼラチンと保護コロイドポリマーがある。ゼラチンの種類としては、通常アルカリ処理ゼラチンが用いられるが、低分子量ゼラチン(分子量:3000~4万)が好ましく、さらに好ましくは酸化処理ゼラチンである。保護コロイドとしては、以下にあげるものが適当である。

(1) ポリビニルビロリド  
ビニルビロリドのホモポリマー、フランス特許2031396号に示されるアクリレインとビロリドの共重合物。

(2) ポリビニルアルコール  
ビニルアルコールのホモポリマー、米国特許3000741号に占めるポリビニルアルコールの有機酸モノエステル、米国特許3236653号に示されるマレイン酸エステル、米国特許3479189号に示されるポリビニルアルコールとポリビニルビロリドと共重合物。

(3) チオエーテル基を有するポリマー  
米国特許3615624号、同3860428号、同3706564号に示されるチオエーテル基を有するポリマー。

(4) ポリビニルイミダゾール  
ポリビニルイミダゾールのホモポリマー、ポリビニルイミダゾールとポリビニルアミドのコポリマー、特公昭43-7561号、西ドイツ特許2012095号、同2012970号に示されるアクリルアミド、アクリル酸、ビニルイミダゾールの三元共重合ポリマー。

(5) ポリエチレンイミン  
(6) アセタールポリマー  
US-2358836に示される水溶性ポリビニルアセタール、US-3003879に示されるカルボキシル基を有するポリビニルアセタール、Brit 771155に示されるポリマー。

(7) アミノポリマー  
米国特許3345346号、同3706504号、同4350759号、西ドイツ特許2138872号に示されるアミノポリマー、英國特許1413125号、米国特許3425836号に示される4級アミンを有するポリマー、米国特許3511818号に示されるアミノ基とカルボキシル基を有するポリマー、米国特許3832185号に示されるポリマー。

(8) ポリアクリルアマイドポリマー  
アクリルアマイドのホモポリマー、米国特許2541474号に示されるポリアクリルアマイドとイミド化したポリアクリルアマイドの共重合物、西ドイツ特許120502132号に示されるアクリルアマイドとメタアクリル

7

アマイドの共重合物、米国特許3284207号に示される部分的にアミノ化したアクリルアマイドポリマー、特公昭45-14031号、米国特許3713834号、同3746548号、英國特許788343号に示される置換されたアクリルアマイドポリマー。

#### (9) ヒドロキシキノリンを有するポリマー

米国特許4030929号、同4152161号に示されるヒドロキシキノリンを有するポリマー。

(10) その他

特開昭5 9-8604号に示されるアザインデン基を有するビニルポリマー、米国特許2976150号に示されるポリアルキレンオキシド誘導体、米国特許4022623号に示されるポリビニルアミンイミドポリマー、米国特許4294920号、同4089688号に示されるポリマー、米国特許2484456号に示されるポリビニルビリジン、米国特許3520857号に示されるイミダゾール基を有するビニルポリマー、特公昭60-658号に示されるトリアゾール基を有するビニルポリマー、ツアイトシュリフトビセンシャフトリヒエフオトグラフィー45巻43頁(1950)に示される水溶性ポリアルキレンアミノトリアゾール類。分散媒の濃度は、10重量%以下が好ましく、さらに1重量%以下がより好ましい。核形成時の温度は、5~60°Cが好ましいが、平均粒径が0.5μm以下の微粒子平板粒子を作る場合は5~48°Cがより好ましい。分散媒のpHは、8以下、好ましくは6以下である。添加するハロゲン化アルカリ溶液の組成としては、Br<sup>-</sup>に対するI<sup>-</sup>含量は生成するAgBrIの固溶限界以下、好ましくは10モル%以下である。

[0018] 2. 热成

1. における核形成では、平板粒子以外の微粒子（特に、八面体および一重双晶粒子）が形成される。次に述べる成長過程に入る前に平板粒子以外の粒子を消滅せしめ、平板粒子となるべき形状でかつ単分散性の良い核を得る必要がある。これを可能とするために、核形成に引き続いてオストワルド熟成を行うことがよく知られている。核形成後直ちに  $p\text{B}_r$  を調節した後、温度を上昇させ六角平板粒子比率が最高となるまで熟成を行う。この時の、保護コロイド濃度を調節する。保護コロイド濃度は、1～10重量%が好ましい。この時使用する保護コロイドは、ゼラチンと保護コロイドポリマーが適当である。ゼラチンは通常アルカリ処理ゼラチンであるが、酸化処理ゼラチンを用いても良い。また、好ましくは本発明の  $\text{NH}_2$  基が化学修飾されたゼラチンを用いる。保護コロイドポリマーは、1. で述べたものが良い。また、核形成後、硝酸銀溶液とハログン化アルカリ水溶液を添加し、六角平板を選択的に成長させ、成長させるべき平板粒子と消失させるべき他の粒子との安定性にディスクリミネーションをつけた後熟成を行うことも好ましい。熟成の温度は、40～80°C、好ましくは50～80°Cである。

8

0°Cであり、より好ましくは60~80°Cである。pB<sub>r</sub>は1.2~3.0である。また、この時平板粒子以外の粒子を速やかに消失せしめるために、ハロゲン化銀溶剤を添加しても良い。この場合のハロゲン化銀溶剤の濃度としては、0.3mol/L以下が好ましく、0.2mol/L以下がより好ましい。直接反転用乳剤として用いる場合は、ハロゲン化銀溶剤として、アルカリ性側で用いられるNH<sub>3</sub>より、中性、酸性側で用いられるチオエーテル化合物等のハロゲン化銀溶剤の方が好ましい。このように熟成して、ほぼ100%平板状粒子のみとする。熟成が終わった後、次の成長過程でハロゲン化銀溶剤が不要の場合は次のようにしてハロゲン化銀溶剤を除去する。

①  $\text{NH}_3$  のようなアルカリ性ハロゲン化銀溶剤の場合は、 $\text{HNO}_3$  のような  $\text{Ag}^{+}$  との溶解度積の大きな酸を加えて無効化する。

② チオエーテル系ハロゲン化銀溶剤の場合は、特開昭60-136736号に記載のことくH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等の酸化剤を添加して無効化する。

20 [0018] 3. 平板粒子の成長条件

本発明では該成長過程の分散媒溶液中の分散媒の30～100重量%、好ましくは60～100重量%、より好ましくは75～100重量%、最も好ましくは80～100重量%がNH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンである。該態様を実現する為の方法として次の方法を挙げる事ができる。

〔0020〕(1) 核形成、熟成を該修飾ゼラチン以外の分散媒（以後、「非修飾媒」と記す）を用いて行い、成長前に該分散媒の1.0～9.97重量%を除去し、新た

30 に該修飾ゼラチンを添加する方法、(2) 核形成を非修飾媒を用いて行ない、核形成後に該分散媒の 10 ~ 99.5 重量% を除去し、新たに該修飾ゼラチンを添加する方法。(3) 核形成を非修飾媒の低濃度下で行ない、核形成後に該修飾ゼラチンを添加する方法、(4) 核形成、熟成を非修飾媒の低濃度下で行ない、熟成後に該修飾ゼラチンを添加する方法、(5) 核形成、熟成を該修飾ゼラチンの該濃度下で行う方法。核形成後、または熟成後に更に該修飾ゼラチンを添加する事もできる。(6) 核形成後まで、または熟成後までを非修飾ゼラチンの存在下で行ない、次に後述の修飾剤を用いて該ゼラチンを修飾し、該修飾ゼラチンの比率を高める方法。(7) 核形成後まで、または熟成後までを非修飾ゼラチンの存在下で行ない、次に非修飾ゼラチンを添加し、均一化混合した後に後述の修飾剤を用いて該ゼラチンを修飾し、該修飾ゼラチンの比率を高める方法。

40

〔0021〕該分散媒の除去方法としては次の方法を挙げる事ができる。1)  $\text{AgX}$ 乳剤を遠心分離し、上澄み液を除去する方法。2) 限外濾過膜を用いて、限外濾過法で除去する方法。3) 凝集沈降剤を加え、沈降水洗する方法、または遠心分離法と併用する方法。該分散媒の

除去率は30~99.5重量%が好ましく、60~99%が更に好ましく、90~99%が最も好ましい。前記(1)~(4)、(6)、(7)の方法をより好ましく用いることができる。(3)、(4)の低濃度は、0.01~1重量%、好ましくは0.03~0.6重量%、より好ましくは0.03~0.3重量%を指す。また、後で添加する修飾ゼラチンの添加量は、本発明の態様が達成されるに必要な量である。

【0022】平板粒子を厚くせず、かつ、サイズ分布を広げずに成長させる為には分散媒のA g X粒子に対する吸着性を精密に制御する必要がある。ゼラチン水溶液にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加し、ゼラチンを酸化した場合、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加量と共に、ゼラチンの(メチオニンスルホキシド基数/メチオニン基数)=C<sub>1</sub>が増加する。C<sub>1</sub>の増加と共にゼラチンのA g X粒子への吸着力は低下する。該C<sub>1</sub>値の異なる種々のゼラチンを用い、その水溶液中で(111)平板粒子を同一条件で成長させた場合、得られる平板粒子はC<sub>1</sub>値の増加と共により薄くなるが、同時によりサイズ分布は広がる。

【0023】しかし、ゼラチンのアミノ基を無水フタル酸でフタル化し、該分散媒で同一の種晶平板粒子を同一条件で成長させた場合、フタル化率の増加と共に、生成する平板粒子は薄くなるが、サイズ分布はあまり広がらない。従って、薄くてサイズ分布の揃った平板粒子を調製する為には、ゼラチンのアミノ基の含率を下げることが好ましい。また、前記酸化ゼラチンで成長させた場合、六角形の形状の歪んだ平板粒子が形成されるが、本発明のN<sub>H</sub>基が化学修飾されたゼラチンを用いた場合は、正六角平板粒子が形成される。

【0024】これらの平板粒子の成長は目的に応じて最も好ましい過飽和度を選んで成長させる事が好ましい。臨界過飽和度を100、溶質の添加なしの時の過飽和度を0とした場合、5~90が好ましく、10~80がより好ましい。ここで臨界過飽和度とは、A g N<sub>O</sub>水溶液とX<sup>-</sup>塩水溶液を同時混合添加した場合、それ以上の添加速度で添加すると新核が発生する状態の時の過飽和度を指す。過飽和度を高くすると、得られる平板粒子はより単分散化するが、厚さ方向へも成長し、低アスペクト比化する。過飽和度を低くするとより高アスペクト比化するが、サイズ分布が広くなる。成長時の該分散媒の濃度は0.1~7重量%が好ましく、0.3~3重量%がより好ましい。分子量は3000~20万、好ましくは6000~12万である。溶液のpHは該修飾ゼラチンの等電点以上のpHが好ましく、(等電点pH+0.2)~pH11がより好ましく、(等電点pH+0.4)~pH10が更に好ましい。同一条件で平板粒子を成長させた時、pHは低下する程、ゼラチン濃度は低下する程、該分子量は低下する程、生成する平板粒子は高アスペクト比化する。目的に応じて最も好ましい組合せを選んで用いる事ができる。

【0025】(111)平板粒子の熟成時、成長時の反応溶液中のX<sup>-</sup>の濃度は八面体粒子生成領域が好ましい。ここで八面体粒子生成領域とは、該X<sup>-</sup>濃度条件に保ちながらA g<sup>+</sup>とX<sup>-</sup>を同時混合添加し、A g X粒子を形成した場合、粒子表面の70~100%、好ましくは90~100%が(111)面の粒子が生成する濃度範囲を指す。通常、該X<sup>-</sup>濃度は10<sup>-1</sup>~10<sup>-3</sup>モル/リットルが好ましく、10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>モル/リットルがより好ましい。前記平板粒子のその他の詳細に関しては、前記「従来の技術」の項に記載した文献の記載および特開平3-288143号、同3-212639号、同3-116133号、同2-301742号、同2-34号、同6-59360号、特願平6-47991号、同5-248218号、同5-264059号、同5-96250号、後述の文献の記載を参考にする事ができる。

#### 【0026】4. 修飾ゼラチン

ゼラチン中の-NH<sub>2</sub>基としてはゼラチン分子の末端基のアミノ基、リジン基、ヒドロキシリジン基、ヒスチジン基、アルギニン基のアミノ基の他、アルギニン基がオルニチン基に変換されれば、そのアミノ基を挙げる事ができる。更にアデニン、グアニン基等の不純物基も挙げる事ができる。-NH<sub>2</sub>基の化学修飾とはゼラチンに反応試薬を添加し、該アミノ基と反応させ、共有結合を形成または脱アミノ化する事である。即ち、一級アミノ基(-NH<sub>2</sub>)を2級アミノ基(-NH-)、3級アミノ基、または脱アミノ化体に変化させる事を指す。

【0027】具体的には例えば酸無水物(マレイン酸無水物、o-フタル酸無水物、コハク酸無水物、isatoic anhydride、安息香酸無水物等)、酸ハロゲン化物(R-COX、R-SO<sub>2</sub>X、R-O-COX、Phenyl-COCl等)、アルデヒド基を有する化合物(R-CHO等)、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤(HNO<sub>2</sub>、deaminase等)、活性エステル化合物(スルホン酸エステル、p-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチルo-クロロベンゾエート、p-ニトロフェニルベンゾエート等)、イソシアネート化合物(Aryl isocyanate等)、活性ハロゲン化合物、例えば[Aryl halide(benzyl bromide, biphenyl-halogenes, benzoyl halomethane, phenyl benzoylhalomethane, 1-Fluoro-2,4-dinitro-benzene), β-ketohalide, α-haloaliphatic acid, β-halonitrile, (s-triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridazone, quinoxaline, quinazoline, phthalazine, benzoxazole, benzothiazole, benzoimidazole)のクロル誘導体]、カルバモイル化剤(cyanate, nitrourea等)、アクリル型活性2重結合基を有する化合物(maleimide, acrylamide, acrylonamide, acrylonitrile, methylmethacrylate, vinyl sulphone, vinylsulphonate ester, sulfonamide, styrene and vinylpyridine, allylamine,

30

anhydride、安息香酸無水物等)、酸ハロゲン化物(R-COX、R-SO<sub>2</sub>X、R-O-COX、Phenyl-COCl等)、アルデヒド基を有する化合物(R-CHO等)、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤(HNO<sub>2</sub>、deaminase等)、活性エステル化合物(スルホン酸エステル、p-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチルo-クロロベンゾエート、p-ニトロフェニルベンゾエート等)、イソシアネート化合物(Aryl isocyanate等)、活性ハロゲン化合物、例えは[Aryl halide(benzyl bromide, biphenyl-halogenes, benzoyl halomethane, phenyl benzoylhalomethane, 1-Fluoro-2,4-dinitro-benzene), β-ketohalide, α-haloaliphatic acid, β-halonitrile, (s-triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridazone, quinoxaline, quinazoline, phthalazine, benzoxazole, benzothiazole, benzoimidazole)のクロル誘導体]、カルバモイル化剤(cyanate, nitrourea等)、アクリル型活性2重結合基を有する化合物(maleimide, acrylamide, acrylonamide, acrylonitrile, methylmethacrylate, vinyl sulphone, vinylsulphonate ester, sulfonamide, styrene and vinylpyridine, allylamine,

30

anhydride、安息香酸無水物等)、酸ハロゲン化物(R-COX、R-SO<sub>2</sub>X、R-O-COX、Phenyl-COCl等)、アルデヒド基を有する化合物(R-CHO等)、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤(HNO<sub>2</sub>、deaminase等)、活性エステル化合物(スルホン酸エステル、p-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチルo-クロロベンゾエート、p-ニトロフェニルベンゾエート等)、イソシアネート化合物(Aryl isocyanate等)、活性ハロゲン化合物、例えは[Aryl halide(benzyl bromide, biphenyl-halogenes, benzoyl halomethane, phenyl benzoylhalomethane, 1-Fluoro-2,4-dinitro-benzene), β-ketohalide, α-haloaliphatic acid, β-halonitrile, (s-triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridazone, quinoxaline, quinazoline, phthalazine, benzoxazole, benzothiazole, benzoimidazole)のクロル誘導体]、カルバモイル化剤(cyanate, nitrourea等)、アクリル型活性2重結合基を有する化合物(maleimide, acrylamide, acrylonamide, acrylonitrile, methylmethacrylate, vinyl sulphone, vinylsulphonate ester, sulfonamide, styrene and vinylpyridine, allylamine,

40

anhydride、安息香酸無水物等)、酸ハロゲン化物(R-COX、R-SO<sub>2</sub>X、R-O-COX、Phenyl-COCl等)、アルデヒド基を有する化合物(R-CHO等)、エポキシ基を有する化合物、脱アミノ基剤(HNO<sub>2</sub>、deaminase等)、活性エステル化合物(スルホン酸エステル、p-ニトロフェニルアセテート、イソプロペニルアセテート、メチルo-クロロベンゾエート、p-ニトロフェニルベンゾエート等)、イソシアネート化合物(Aryl isocyanate等)、活性ハロゲン化合物、例えは[Aryl halide(benzyl bromide, biphenyl-halogenes, benzoyl halomethane, phenyl benzoylhalomethane, 1-Fluoro-2,4-dinitro-benzene), β-ketohalide, α-haloaliphatic acid, β-halonitrile, (s-triazine, pyrimidine, pyridazine, pyrazine, pyridazone, quinoxaline, quinazoline, phthalazine, benzoxazole, benzothiazole, benzoimidazole)のクロル誘導体]、カルバモイル化剤(cyanate, nitrourea等)、アクリル型活性2重結合基を有する化合物(maleimide, acrylamide, acrylonamide, acrylonitrile, methylmethacrylate, vinyl sulphone, vinylsulphonate ester, sulfonamide, styrene and vinylpyridine, allylamine,

50

butadiene, isoprene, chloroprene等)、sultone類(butane sultone, propane sultone), Guanidine化剤(o-methylisourea等)、carboxylazide等を加え、反応させることにより達成する事ができる。

【0028】この場合、ゼラチンの-OH基や-COOH基とも反応し、共有結合を形成する試薬よりは主としてゼラチンの-NH<sub>2</sub>基と反応する試薬がより好ましい。主としては、60%以上、好ましくは80~100%、より好ましくは95~100%を指す。更には該反応生成物が、(エーテル基やケトン基の酸素がカルコゲン原子に置き代った基、例えば-S-、チオ基)を実質的に含まない様がより好ましい。ここで実質的に含まないとは該化学修飾された基の好ましくは10%以下、より好ましくは0~3%を指す。従って前記の内、酸無水物、sultone類、活性2重結合基を有する化合物、カルバモイル化剤、活性ハロゲン化合物、イソシアネート化合物、活性エステル化合物、アルデヒドを有する化合物、脱アミノ基剤がより好ましい。該化学修飾により、ゼラチン分子間で架橋が実質的にできない様がより好ましい。ここで実質的にできないとは、該化学修飾された基の10%以下が好ましく、0~3%が更に好ましい。

【0029】該化学修飾剤およびゼラチンの該化学修飾法のその他の詳細に関しては後述の文献、特開平4-226449、特開昭50-3329号、米国特許第2525753号、同2614928号、同2614929号、同2763639号、同2594293号、同3132945号、安孫子義弘編、にかわとゼラチン、第II章、日本にかわ・ゼラチン工業組合(1987年)、WARDら編、The Science and Technology of Gelatin、第7章、Academic Press(1977)の記載を参考にする事ができる。該修飾ゼラチンの-NH<sub>2</sub>基の化学修飾%は次のようにして求める事ができる。該修飾を行っていないゼラチンと該修飾を行なったゼラチンを準備し、両者の-NH<sub>2</sub>基数をe<sub>1</sub>、e<sub>2</sub>として求める。化学修飾%は100×(e<sub>1</sub>-e<sub>2</sub>)/e<sub>1</sub>より求める事ができる。該e<sub>1</sub>とe<sub>2</sub>の求め方は、-NH<sub>2</sub>基に基づく赤外吸収強度や、該プロトンのNMR信号強度、呈色反応および蛍光反応を利用する方法を挙げる事ができ、詳細は分析化学便覧、有機総-2、丸善(1991)の記載を参考にする事ができる。その他、ゼラチンの滴定曲線の変化、formal滴定法等の定量法を挙げる事ができ、詳細はThe Science and Technology of Gelatin、第15章、Academic Press(1977)の記載を参考にする事ができる。

【0030】その他、グルタルアルデヒドとBritton-Robinson高pH緩衝液の混合物を指定濃度のゼラチン溶液に添加し、発色させ、450nm近傍の分光吸収強度を測定し、比色定量する事により求める方法【Photographic Gelatin II, p. 297~315, Academic Press

(1976)の記載を参考にする事ができる】を挙げる事ができる。該ゼラチンのメチオニン含率は、ゼラチンをアルカリ加水分解法で完全にアミノ酸に分解し、アミノ酸分析計で分析し、グリシン量に対するメチオニン量を求める事により求める事ができる。詳細は特願平6-102485の記載を参考にする事ができる。該ゼラチンのメチオニン含率は、ゼラチン水溶液に酸化剤を添加し、メチオニンの-S-基をスルフォキシド、スルフォネート、スルファンの1つ以上に酸化する事により調節する事ができる。通常はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を好ましく用いる事ができる。

【0031】該酸化により、ゼラチンの吸光係数(200~500nm波長域)が低下する。従って、種々の酸化レベルの試薬を作り、該吸光係数とメチオニン含率の関係を求めておけば、それ以後は、吸光係数の測定により、該ゼラチンのメチオニン含率を簡便に求める事ができる。標準的なゼラチンのアミノ酸組成は、The Theory of The Photographic Process, 第2章, Macmillan(1977年)に記されており、メチオニンは1分子中に8分子含まれている。ゼラチンの分子量を96,000とすると、メチオニン含率は83μmol/gであり、従来のゼラチンのメチオニン含率は約80μmol/g近傍と見なす事ができる。

【0032】本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤の例としては、例えば米国特許第3,271,157号、同第3,531,289号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号に記載された(a)有機チオエーテル類、例えば特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とにはさまれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)チオシアネートが挙げられる。

【0033】特に好ましい溶剤としては、チオシアネートおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り1×10<sup>-1</sup>モル以上1×10<sup>-2</sup>モル以下である。

【0034】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、化学増感においてイオウ増感および/または金増感を併用する。

【0035】イオウ増感は、通常、イオウ増感剤を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0036】また、金増感は、通常、金増感剤を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。

【0037】上記のイオウ増感には硫黄増感剤として公

知のものを用いることができる。例えばチオ硫酸塩、チオ尿素酸、アリルイソチシアネート、シスチン、p-トルエンチオスルホン酸塩、ローダニンが挙げられる。その他例えば米国特許第1, 574, 944号、同第2, 410, 689号、同第2, 278, 947号、同第2, 728, 668号、同第3, 501, 313号、同第3, 656, 955号各明細書、ドイツ特許1, 422, 869号、特公昭56-24937号、特開昭55-45016号公報に記載されている硫黄増感剤も用いることができる。硫黄増感剤の添加量は、乳剤の感度を効果的に増大させるのに十分な量でよい。この量は、pH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で相当の範囲にわたって変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上、 $5 \times 10^{-1}$ モル以下が好ましい。

【0038】上記の金増感の金増感剤としては金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては例えば塩化金酸塩、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴールドが挙げられる。

【0039】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-7}$ モル以上 $5 \times 10^{-1}$ モル以下が好ましい。

【0040】化学熟成に際して、例えばハロゲン化銀溶剤およびセレン増感剤またはセレン増感剤と併用することができるイオウ増感剤および/または金増感剤の添加の時期および順位については特に制限を設ける必要はなく、例えば化学熟成の初期(好ましくは)または化学熟成進行中に上記化合物を同時に、あるいは添加時点を異にして添加することができる。また添加に際しては、上記の化合物を水または水と混合し得る有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、アセトンの単液あるいは混合液に溶解せしめて添加させればよい。

【0041】本発明において化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。用いられる化学増感助剤には、アザビリダジン、アザビリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質の例は、米国特許第2, 131, 038号、同3, 411, 914号、同3, 554, 757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138~143頁に記載されている。化学増感に加えて、または代替して、米国特許第3, 891, 446号および同3, 984, 249号に記載されるように、例えば水素を用いて還元増感することができるし、米国特許第2, 518, 698号、同2, 743, 182号および同2, 743, 183号に記載されるように塩化第1

錫、二酸化チオウレア、ポリアミンおよびこのような還元剤を用いてまたは高いpH(例えば8より大)処理によって還元増感することができる。また米国特許第3, 917, 485号および同3, 966, 476号に記載される化学増感法で色増感性を向上することもできる。

【0042】本発明の乳剤粒子は沃化銀を含むハロゲン化銀であり、好ましくは沃臭化銀もしくは塩沃臭化銀である。

【0043】本発明の乳剤粒子は沃化銀相、沃臭化銀相、塩沃臭化銀相、塩沃化銀相のうち少なくとも1相を含有する。

【0044】その他の銀塩、例えばロダン銀、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部分として含まれていても良い。

【0045】本発明の乳剤粒子の好ましい沃化銀含有率の範囲は0.1~20モル%であり、より好ましくは0.3~15モル%、特に好ましくは1~10モル%である。本発明の平板粒子は、個々の粒子の沃化銀含有率分布の変動係数が30%以下、1%以上で、より好ましくは同変動係数が15%以下であることを特徴とする。

【0046】個々の乳剤粒子の沃化銀含有率は例えばX線マイクロ・アナライザーを用いて、一個一個の粒子の組成を分析することにより測定できる。ここでいう「個々の粒子の沃化銀含有率の変動係数」とは、例えばX線マイクロ・アナライザーにより少くとも100個の乳剤粒子の沃化銀含有率を測定した際の沃化銀含有率の標準偏差を平均沃化銀含有率で除した値に100を乗じて得られる値である。個々の乳剤粒子の沃化銀含有率測定の具体的方法は例えば欧州特許第147, 868A号に記載されている。

【0047】個々の粒子の沃化銀含有率分布の変動係数が大きいと、個々の粒子の化学増感の適点(個々の粒子に適した化学増感の条件)が異なり、すべての乳剤粒子の性能を引き出すことが不可能になる。

【0048】個々の粒子の沃化銀含有率Y<sub>i</sub> [モル%]と各粒子の粒子サイズX<sub>i</sub> [ミクロン]の間には、相関がある場合とない場合があるが、どちらも用いることができる。

【0049】粒子のハロゲン組成に関する構造については、X線回折、EPMA(XMAという名称もある)法(電子線でハロゲン化銀粒子を走査して、ハロゲン化銀組成を検出する方法)、ESCA(XPSという名称もある)法(X線を照射し粒子表面から出て来る光電子を分光する方法)などを組み合わせることにより確認することができる。

【0050】粒子間の沃化銀含有率分布の変動係数(以下粒子間沃化銀分布といいう)を均一にすることは困難であった。

【0051】乳剤の粒子間の粒子の沃化銀含有率を均一

15

にするためには、まずオストワルド熟成後のサイズと形状をできるだけ均一にすることが肝要である。更に成長段階において、硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を、 $pA g$ を6.0から10.0の範囲で一定に保ちつつ、ダブル・ジェット法で添加する。特に均一な被覆を行なうためには、添加中の溶液の過飽和度は高い方が好ましく、例えば米国特許第4242445号に記載されているような方法で、結晶の成長速度が結晶臨界成長速度の30~100%になるような比較的高い過飽和度で添加を行なうことが望ましい。

【0052】さらに、沃化物塩を添加する時に以下のような条件を選択することが個々の粒子の沃化銀含有率を均一にするために有効である。すなわち、沃化物塩添加前の $pA g$ は8.5~10.5の範囲が好ましく、9.0~10.5の範囲が好ましい。温度は50°C~30°Cの範囲に保つことが好ましい。また、ヨウ化物イオンの添加方法をイオンによる添加ではなく、ハロゲン化銀乳剤として添加することも好ましく行われる。この場合には、溶解性の観点から、ハロゲン化銀粒子は微粒子ほど好ましい。好ましい粒子サイズは0.1~0.001ミクロンである。また、好ましいハロゲン組成はヨウ化銀含量が20~100モル%であり、より好ましくは40~100モル%である。

【0053】さらに、沃化物イオン放出剤を用いることで従来の方法に比べて、粒子間の沃化銀分布を均一にすることができる。沃化物イオン放出剤については、例えば特開平6-138595号に記載されている。

【0054】本発明の乳剤粒子はハロゲン組成に基づく構造を有していることが好ましい。基盤粒子に対して1層以上の被覆殻を有する粒子、例えば2重構造、3重構造、4重構造、5重構造、…、多重構造の粒子が好ましい。

【0055】基盤粒子に対して完全に被覆しない1層以上の層を沈着させた粒子例えば、2層構造、3層構造、4層構造、5層構造、…、多層構造の粒子も好ましく用いられる。

【0056】基盤粒子の選択的部位にエピタキシャル成長させた粒子も好ましく用いられる。

【0057】本発明の沃化銀を含むハロゲン化銀の被覆殻、沈着層およびエピタキシャル部分の組成は沃化銀含有率の高い方が好ましい。

【0058】これらのハロゲン化銀相は沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩沃化銀のいずれでも良いが、沃化銀または沃臭化銀であることとが好ましく、沃化銀であることがさらに好ましい。

【0059】上記のハロゲン化銀相が沃臭化銀である場合の好ましい沃化銀（沃化物イオン）含有率は1~45モル%であり、より好ましくは5~45モル%、特に好ましくは10~45モル%である。

【0060】本発明の方法を用いて調整した平板状ハロ

16

ゲン化銀粒子の少なくとも50%以上が1粒子当り10本以上の転位線を含有する。

【0061】転位線とは結晶のすべり面上で、すでにすべった領域とまだすべらない領域の境界にある線状の格子欠陥のことである。

【0062】ハロゲン化銀結晶の転位線に関しては、

1) C. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956), 2) C. R. Berry, D. C. Skilman, J. Appl. Phys.,

10 35, 2165 (1964), 3) J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967), 4) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 34, 16 (1971), 5) T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Jap., 35, 213 (1972) 等の文献があり、X線回折法または低温透過型電子顕微鏡を用いた直接的観察方法により解析できる。

【0063】本発明の乳剤にはハロゲン化銀溶剤が好ましく用いられる。ハロゲン化銀溶剤は、銀およびハロゲン化物塩を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、また1もしくは2以上のハロゲン化物塩、銀塩または解離剤を加えるときに反応器中に導入することもできる。別の変形態として、ハロゲン化銀溶剤をハロゲン化物塩および銀塩添加段階で独立して導入することもできる。

【0064】ハロゲンイオン以外のハロゲン化銀溶剤としては、アンモニアあるいは、アミン化合物、チオシアネート塩、例えばアルカリ金属チオシアネート塩、特にナトリウム及びカリウムチオシアネート塩、並びにアンモニウムチオシアネート塩を用いることができる。チオシアネートを用いることは米国特許第2,222,264号、同2,448,534号および同3,320,069号に教示が見られる。また米国特許第3,271,157号、同3,574,628号、および同3,737,313号に記載されるような常用されるチオエーテルを用いることもできる。あるいは特開昭53-82408号、同53-144319号に開示されているようなチオン化合物を用いることもできる。

【0065】種々の化合物をハロゲン化銀沈殿生成過程40で存在せしめることによってハロゲン化銀粒子の性質をコントロールできる。そのような化合物は反応器中に最初に存在せしめてもよいし、また常法に従って1もしくは2以上の塩を加えるときに同時に添加することもできる。米国特許第2,448,060号、同2,628,167号、同3,737,313号、同3,772,031号、並びにリサーチ・ディスクロージャー、134巻、1975年6月、13452に記載されるように銅、イリジウム、鉛、ビスマス、カドミウム、亜鉛、（硫黄、セレン及びテルルなどのカルコゲン化合物）、50 金および第VII 脲貴金属の化合物のような化合物をハロ

ゲン化銀沈殿生成過程で存在せしめることによってハロゲン化銀の特性をコントロールできる。特公昭58-1410号、モイザー(Moisar)ら著、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス、25巻、1977、19-27頁に記載されるようにハロゲン化銀乳剤は沈殿生成過程において粒子の内部を還元増感することができる。

【0066】本発明の平板粒子からなる乳剤は、同一ハロゲン化銀乳剤層において、通常の化学増感されたハロゲン化銀粒子(以下非平板粒子と称する)からなる乳剤と併用することができる。特にカラー写真感光材料の場合には、平板粒子乳剤と非平板粒子乳剤をそれぞれ異なる乳剤層および/または同一乳剤層に使用することが可能である。ここで非平板粒子としては、例えば立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶体を有するレギュラー粒子や球状、じゃがいも状などのような変則的な結晶形を有する粒子などを挙げることができる。又、これらの非平板粒子のハロゲン化銀としては、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は30モル%以下の沃化銀を含む沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀である。特に好ましいのは2モル%から25モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀である。

【0067】本発明で使用する乳剤の化学熟成および分光増感で使用される添加剤は前述のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643(1978年12月)および同No. 18716(1979年11月)に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0068】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、後掲の表に記載箇所を示した。

【0069】ここで分光増感色素、かぶり防止剤および安定剤は写真乳剤製造工程のいかなる工程に存在させて用いることもできるし、製造後塗布直前までのいかなる段階に存在させることもできる。前者の例としては、例えばハロゲン化銀粒子形成工程、物理熟成工程、化学熟成工程である。即ち、分光増感色素、かぶり防止剤および安定剤は、本来の機能以外に、乳剤に対する強い吸着性などその他の性質を利用して、化学増感核の形成位置の限定に用いたり、異なるハロゲン組成の接合構造粒子を得る時に過度のハロゲン交換を停止させ、異種ハロゲンの結合構造を保持させる目的などにも使われる。これらについては特開昭55-26589号、特開昭58-111935号、特開昭58-28738号、特開昭62-7040号、米国特許第3,628,960号、同4,225,666号の記載を参考にすることができる。

【0070】添加すべき分光増感色素、かぶり防止剤および安定剤の一部もしくは全量を化学増感剤を添加する前に加え、次に化学増感剤を添加して化学熟成を行なつ

た場合、化学増感核がハロゲン化銀粒子上に形成される位置は、増感色素、かぶり防止剤および安定剤の吸着していない場所に限定される為に、潜像分散が防止され、写真特性が向上する為特に好ましい。特にハロゲン化銀粒子の(111)面に選択的に吸着する増感色素、かぶり防止剤および安定剤を添加するさい、化学増感核は六角平板粒子を用いた場合にエッジ部にのみ限定して形成される為に特に好ましい。

【0071】また化学増感をハロゲン化銀溶剤の存在下で行うことも有効である。用いられるハロゲン化銀溶剤の種類はチオシアネートおよび特開昭63-151618号記載の溶剤を用いることができる。用いる溶剤の濃度は $10^{-5}$ ~ $10^{-3}$ mol/リットルが好ましい。

【0072】また、本発明のハロゲン化銀乳剤は、アンテナ色素で分光増感される系であってもよい。アンテナ色素による分光増感については、特開昭62-209532号、同63-138341号、同63-138342号の記載を参考にすることができる。物理熟成前後の乳剤から可溶性銀塩を除去するためには、ヌードル水洗、フロキュレーション沈降法または限外濾過法などに伴う。

【0073】本発明によって製造された乳剤は同一層、隣接層またはそれ以外の層に、本発明の乳剤以外の公知の乳剤を導入して用いることができる。同一層に本発明の乳剤以外の乳剤を混合する場合、その混合比率はその表面沃化銀含量、又は使用目的などにより適宜変更することができる。

【0074】2種の乳剤を混合する場合には重量比で3:97~97:3の範囲で使用することが好ましい。

【0075】また、本発明によって製造された乳剤でありながら、例えばハロゲン組成、ハロゲンの粒子内分布、サイズ、サイズ分布、晶形、晶癖、潜像分布の異なる2種以上の乳剤を同一層、隣接層又はそれ以外の層に併用することができる。

【0076】本発明のハロゲン化銀乳剤は好ましくは分光増感されて用いられる。

【0077】本発明に用いられる分光増感色素としては通常メチン色素が用いられるが、これにはシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が含まれる。これらの色素類には、塩基異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えばピロリン、オキサゾリン、チアゾリン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、セレナゾール、イミダゾール、テトラゾール、ビリジン；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えばインドレン、ベンズインドレン、インドール、ベンズオキサドール、ナフトオキサドール、ベンゾチアゾール、ナフ

19

トチアゾール、ベンゾセレナゾール、ベンズイミダゾール、キノレンが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0078】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、例えばピラゾリン-5-オン、チオヒダントイン、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン、チオゾリジン-2, 4-ジオン、ローダニン、チオバルビツール酸の5~6員異節環核を適用することができる。

【0079】上記の色素の中で本発明にとくに有用な増感色素はシアニン色素である。

【0080】分光増感色素としては、上記以外に次のようなものに記載されたものが用いられる。例えばドイツ特許929, 080号、米国特許2, 493, 748号、同2, 503, 776号、同2, 519, 001号、同2, 912, 329号、同3, 656, 959号、同3, 672, 897号、同3, 694, 217号、同4, 025, 349号、同4, 046, 572号、同2, 688, 545号、同2, 977, 229号、同3, 397, 060号、同3, 522, 052号、同3, 527, 641号、同3, 617, 293号、同3, 628, 964号、同3, 666, 480号、同3, 672, 898号、同3, 679, 428号、同3, 703, 377号、同3, 814, 609号、同3, 837, 862号、同4, 026, 707号、英國特許1, 242, 588号、同1, 344, 281号、同1, 507, 803号、特公昭44-14, 030号、同52-24, 844号、同43-4936号、同53-12, 375号、特開昭52-110, 618号、同52-109, 925号、同50-80, 827号に記載されている。

【0081】ハロゲン化銀乳剤調製中に添加される増感色素の量は、添加剤の種類やハロゲン化銀量などによって一義的に述べることはできないが、従来の方法にて添加される量とほぼ同等量用いることができる。

【0082】すなわち、好ましくは増感色素の添加量はハロゲン化銀1モルあたり0. 001~100mmolであり、さらに好ましくは0. 01~10mmolである。

【0083】増感色素は化学熟成後、または化学熟成前に添加される。本発明のハロゲン化銀粒子に対して最も好ましくは増感色素は化学熟成中又は化学熟成以前（例えば粒子形成時、物理熟成時）に添加される。

【0084】増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチル化合物（たとえば米国特許2, 933, 390号、同3, 635, 721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3, 743, 510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン

20

化合物を含んでもよい。米国特許3, 615, 613号、同3, 615, 641号、同3, 617, 295号、同3, 635, 721号に記載の組合せは特に有用である。

【0085】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわち、例えばアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトローまたはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカブト化合物類たとえばメルカブトチアゾール類、メルカブトベンゾチアゾール類、メルカブトベンズイミダゾール類、メルカブトチアゾール類、メルカブトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール）、メルカブトビリミジン類；例えばカルボキシル基やスルホン基の水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカブト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフイン酸；のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

【0086】これらカブリ防止剤または安定剤の添加時期は通常、化学増感を施した後行われるが、より好ましくは化学熟成の途中又は化学熟成の開始以前の時期の中から選ぶことができる。すなわちハロゲン化銀乳剤粒子形成過程において、銀塩溶液の添加中でも、添加後から化学熟成開始までの間でも、化学熟成の途中（化学熟成時間中、好ましくは開始から50%までの時間内に、より好ましくは20%までの時間内）でもよい。

【0087】具体的には、ヒドロキシアザインデン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、少なくとも1個のメルカブト基で置換されかつ分子中に少なくとも2個のアザ窒素原子を有するヘテロ環化合物を挙げることができる。

【0088】本発明において用いられる上記カブリ防止剤または安定剤の添加量は、添加方法やハロゲン化銀量によって一義的に決めることはできないが、好ましくはハロゲン化銀1モルあたり $10^{-7}$ モル~ $10^{-2}$ モル、より好ましくは $10^{-5}$ ~ $10^{-2}$ モルである。

【0089】本発明の乳剤は他の乳剤と混合して用いることができる。本発明の乳剤を2種類以上混合して用いることもできるし、他の乳剤の1種または2種またはそれ以上と混合して用いることもできる。粒子サイズの異なったものを混合することもできるし、ハロゲン組成の異なったものを混合することもできるし、粒子形状の異なったものを混合することもできる。単分散乳剤同志の混合も可能であるし、多分散乳剤同志の混合も可能であ

21

るし、単分散と多分散との混合も可能である。好ましくは本発明のハロゲン化銀乳剤は全投影面積に対して少なくとも50%以上含有されていることが好ましい。

【0090】本技術に関する感光材料には、前述の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

\*

## 項目

1) 層構成

2) ハロゲン化銀乳剤

3) イエローカブラー

4) マゼンタカブラー

5) シアンカブラー

6) ポリマーカブラー

7) カラードカブラー

8) その他の機能性  
カブラー

9) 防腐・防黴剤

10) ホルマリン  
スカベンジャー

11) その他の添加剤

12) 分散方法

13) 支持体

14) 膜厚・膜物性

15) 発色現像・黑白  
現像、かぶらせ  
工程

16) 脱銀工程

17) 自動現像機

18) 水洗・安定工程

【0093】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットにも有効である。

【0094】本発明には、透明磁気記録層を用いることができる。本発明に用いられる透明磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネットイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合

22

\* 【0091】これらの添加剤は、より詳しく述べリサーチ・ディスクロージャーItem 17、ついては欧州特許第436,938A2号の下記の箇所及び下記に引用の特許に記載されている。

【0092】

## 該当箇所

第146頁34行目～第147頁25行目

第147頁26行目～第148頁12行目

第137頁35行目～第146頁33行目、第149頁21行目～23行目

第149頁24行目～第28行目；欧州特許第421,453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目

第149頁29行目～33行目；欧州特許第432,80A2号の第3頁28行目～第40頁2行目

第149頁34行目～38行目；欧州特許第435,334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目

第53頁42行目～第137頁34行目、第149頁39行目～45行目

第7頁1行目～第53頁41行目、第149頁46行目～第150頁3行目；欧州特許第435,334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目

第150頁25行目～28行目

第149頁15行目～17行目

第153頁38行目～47行目；欧州特許第421,453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目、第27頁40行目～第37頁40行目

第150頁4行目～24行目

第150頁32行目～34行目

第150頁35行目～49行目

第150頁50行目～第151頁47行目；欧州特許第442,323A2号の第34頁11行目～54行目、第35頁14行目～22行目

第151頁48行目～第152頁53行目

第152頁54行目～第153頁2行目

第153頁3行目～37行目

40 金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では  $S_{\text{ BET }}$  で  $20\text{m}^2/\text{g}$  以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$  以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) は、好ましくは  $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$  であり、特に好ましくは  $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$  である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-50161032号に記載された如くその表面にシランカップリング

グ剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0095】次に磁性粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569号に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体（セルロース誘導体、糖誘導体など）およびそれらの混合物を使用することができる。上記樹脂のT<sub>g</sub>は-40°C～300°C、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリニアセテート、セルロースアセテートプロピオネット、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネットなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ（トリ）アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物（例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物）、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357号に記載されている。

【0096】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092号に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283号に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm～10μm、好ましくは0.2μm～5μm、より好ましくは0.3μm～3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.01～2g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.02～0.5g/m<sup>2</sup>である。本発明に用いられる磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面又はストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用出来、特開平5-341436号等に記載の塗布液が好ましい。

【0097】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持せててもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース

硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイト等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイアモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をチタンカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589号、同5,250,404号、同5,229,259号、同5,215,874号、EP 466,130号に記載されている。

【0098】次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開特許、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-、及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%～100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのT<sub>g</sub>は50°C以上であり、さらに90°C以上が好ましい。

【0099】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40°C以上T<sub>g</sub>未満、より好ましくはT<sub>g</sub>-20°C以上T<sub>g</sub>未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>x</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤

を練り込んでも良い。又ライトバイピング防止のため、三菱化成製のDianesin、日本化薬製のKayaset等ポリエスチル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0100】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた单量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとヨークロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アクテヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアシンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10 $\mu\text{m}$ ）をマット剤として含有させてもよい。

【0101】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ0.001~1.0 $\mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（ $\text{Sb}, \text{P}, \text{B}, \text{In}, \text{S}, \text{Si}, \text{C}$ など）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500mg/ $\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは10~350mg/ $\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0102】本発明の感材には滑り剤がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り剤としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25°C、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に

置き換えてもほぼ同レベルの値となる。本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0103】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比)）、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10 $\mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.2倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又、マット性を高めるために0.8 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2 $\mu\text{m}$ )、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比、0.3 $\mu\text{m}$ ))、ポリスチレン粒子(0.25 $\mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ(0.03 $\mu\text{m}$ )が挙げられる。

【0104】次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることができる。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537号、同1-312538号に記載されている。特に25°C、25%RHでの抵抗が $10^{12} \Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm<sup>3</sup>以下好ましくは25cm<sup>3</sup>以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0105】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィル

ム先端をバトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306号、同5,226,613号に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新バトローネに収納されていてもよいし、異なるバトローネでもよい。

## 【0106】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

## 実施例1

## 乳剤の調整

## 乳剤1（比較例）の調製

反応容器中に重量平均分子量8,000のアルカリ処理ゼラチン1.2g、1N硝酸50ml、KBr 1.0g、ポリアルキレンオキシドブロックコポリマー PLURONIC TM 31R1（欧州特許第514742Aに記載）5.0gを含む水溶液3リットルを入れ、40°Cで攪拌しながら、1.2gのAgNO<sub>3</sub>を含む水溶液30mlと0.85gのKBrを含む水溶液30mlとを1分間かけて添加した。18分間かけて温度を75°Cに上げ、KBr 7.0gを含む水溶液17.5mlを添加し、4分後に20%硫酸アンモニウム70mlと1N NaOH 200mlを添加し、更に6分間攪拌した。その後通常のアルカリ処理ゼラチンa（重量平均分子量30,000、メチオニン含率36μmol/gの脱イオン化アルカリ処理ゼラチン）50gと1N硝酸130mlを添加した。その後10gのAgNO<sub>3</sub>を含む水溶液と7gのKBrを含む水溶液とを5分間にわたり、一定速度で添加した。次に、300gのAgNO<sub>3</sub>を含む水溶液とKBrを含む水溶液とをpBr 2.0に保つようにコントロールしながら、添加流量を加速しながら50分間かけて添加した。こうして形成した乳剤粒子を常法のフロキュレーション法により脱塩洗浄し、40°CにおいてpH 5.0、pAg 7.5になるように調整した。これを種晶乳剤Aとした。

【0107】上記乳剤（種晶乳剤A）を3等分し、その一つを3重量%の通常のアルカリ処理ゼラチンa（重量平均分子量30,000、メチオニン含率36μmol/gの脱イオン化アルカリ処理ゼラチン）を含む水溶液1リットル中に溶解し、pAg 8.9、pH 5.6に合わせ40°Cに保った。次に攪拌しながらp-ヨードアセトアミドベンゼンスルホン酸ナトリウム11.4gの水溶液を添加し、亜硫酸ナトリウム5.3gの水溶液を5分間かけて一定流量で添加し、pHを8.5で保持し、10分後にpHを5.6に合わせた。続いて70gのAgNO<sub>3</sub>を含む溶液と50gのKBrを含む溶液を一定流量で30分間にわたり添加した。その後常法のフロキュレーション法により脱塩し、ゼラチン含量が6.5重量%になるように通常のアルカリ処理ゼラチン（重量平均分子量70,000、メチオニン含率63μmol/gの脱イオン

化アルカリ処理ゼラチン）を加えて、40°CにおいてpH 6.6、pAg 8.6になるように調整した。

【0108】これに増感色素S-6、S-7の存在下で、チオ硫酸ナトリウム、セレノシアン酸カリウム、塩化金酸とチオシアン酸カリウムにより最適に化学増感し、引き続いて臭化銀リップマン乳剤をA g量2g相当量添加し、60°Cで20分間攪拌したのち急冷して比較例の平板乳剤1を得た。

【0109】得られた粒子はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.73μm、平均粒子厚みは0.20μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は8.7、平均平板化度は43.3、粒子直径の変動係数は7.4%であった。粒子間沃度分布の変動係数は12.2%であった。また、この平板粒子を低温直接透過電子顕微鏡で観察したところ、一粒子あたり10本以上の転位線が観察された。

## 【0110】乳剤2の調製

乳剤1の調製と同様にして種晶乳剤Aの3分の1を3重量%の通常のアルカリ処理ゼラチンa（重量平均分子量30,000、メチオニン含率36μmol/gの脱イオン化アルカリ処理ゼラチン）を含む水溶液1リットル中に溶解し、pAg 8.9、pH 5.6に合わせた。これを75°Cに昇温し、5.2gのKIを含む水溶液290mlを5分間にわたり単独で添加した。その後2分後に70gのAgNO<sub>3</sub>を含む溶液と50gのKBrを含む溶液を一定流量で30分間にわたり添加した。その後常法のフロキュレーション法により脱塩し、ゼラチン含量が6.5重量%になるように通常のアルカリ処理ゼラチン（重量平均分子量70,000、メチオニン含率63μmol/gの脱イオン化アルカリ処理ゼラチン）を加えて、40°CにおいてpH 6.6、pAg 8.6になるように調整した。

【0111】これに乳剤1と同様に増感色素S-6、S-7の存在下で、チオ硫酸ナトリウム、セレノシアン酸カリウム、塩化金酸とチオシアン酸カリウムにより最適に化学増感し、引き続いて臭化銀リップマン乳剤をA g量2g相当量添加し、60°Cで20分間攪拌したのち急冷して比較例の平板乳剤2を得た。

【0112】得られた粒子はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.74μm、平均粒子厚みは0.19μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は9.2、平均平板化度は48.5、粒子直径の変動係数は8.1%であった。粒子間沃度分布の変動係数は34.7%であった。

## 【0113】乳剤3（本発明）の調製

乳剤3を乳剤1と同様に調製した。ただし、ゼラチンaを修飾ゼラチンb（ゼラチンaをフタル化率9.6%でフタル化したゼラチン）に変更して調製した。

【0114】乳剤3はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.95μm、平均粒子厚みは0.16μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は12.2、平均平板化度は76.2、粒子直径の変動係数は4.5%であった。粒子間沃度分布の変動係数は8.7%であった。また、この平板粒子を低温直接透過電子顕微鏡で観察したところ、一粒子あたり10本以上の転位線が観察された。

#### 【0115】乳剤4（比較例）の調製

乳剤4を乳剤2と同様に調製した。ただし、ゼラチンaを修飾ゼラチンb（ゼラチンaをフタル化率96%でフタル化したゼラチン）に変更して調製した。

【0116】乳剤4はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.97μm、平均粒子厚みは0.16μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は12.3、平均平板化度は77.0、粒子直径の変動係数は5.1%であった。粒子間沃度分布の変動係数は32.1%であった。

#### 【0117】乳剤5（比較例）の調製

乳剤5を乳剤1と同様に調製した。ただし、ゼラチンaを低メチオニン含量ゼラチンc（ゼラチンaを酸化処理した、メチオニン含率9μmol%のゼラチン）に変更して調製した。

【0118】乳剤5はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は2.02μm、平均粒子厚みは0.16μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は12.6、平均平板化度は78.9、粒子直径の変動係数は11.4%であった。粒子間沃度分布の変動係数は15.6%であった。

#### 【0119】乳剤6の調製

反応容器中に通常のアルカリ処理ゼラチンa（重量平均分子量30,000、メチオニン含率36μmol/gの脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン）30g、KBr6.0を含む水溶液3.7リットルを入れ、55°Cで攪拌しながら、10gのAgNO<sub>3</sub>を含む水溶液7gのKBrを含む水溶液とを1分間かけて添加した。アルカリ処理ゼラチンa（重量平均分子量30,000、メチオニン含率36μmol/gの脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン）50gを含む水溶液300mlを添加し、20分後に20%硫酸アンモニウム70mlと1N NaOH 200mlを添加し、更に5分間攪拌した。その後20gのAgNO<sub>3</sub>を含む水溶液とKBrを含む水溶液とをpBr 2.0に保つようにコントロールしながら、添加流量を加速しながら30分間かけて添加した。5.1gのKIを含む水溶液190mlを5分間にわたり単独で添加した。その後2分後に110gのAgNO<sub>3</sub>を含む溶液とKBrを含む溶液を一定流量で

30分間にわたり添加した。その後常法のフロキュレーション法により脱塩し、ゼラチン含量が6.5重量%になるように通常のアルカリ処理ゼラチン（重量平均分子量70,000、メチオニン含率63μmol/gの脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン）を加えて、40°CにおいてpH 6.6、pAg 8.6になるように調整した。

【0120】これに増感色素S-6、S-7の存在下で、チオ硫酸ナトリウム、セレノシアン酸カリウム、塩化金酸とチオシアン酸カリウムにより最適に化学増感し、引き続いて臭化銀リップマン乳剤をAg量2g相当量添加し、60°Cで20分間攪拌したのち急冷して平板乳剤6を得た。

【0121】得られた粒子はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.74μm、平均粒子厚みは0.20μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの89%が平板粒子であり、平均アスペクト比は8.7、平均平板化度は43.5、粒子直径の変動係数は38%であった。粒子間沃度分布の変動係数は37.2%であった。

#### 【0122】乳剤7（本発明）の調製

乳剤7を種晶乳剤を調整するまでは乳剤1と同様に調製した。ただし、種晶乳剤をつくるまではゼラチンaを修飾ゼラチンb（ゼラチンaをフタル化率96%でフタル化したゼラチン）に変更して調製した。

【0123】乳剤7はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.89μm、平均粒子厚みは0.16μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は11.8、平均平板化度は73.8、粒子直径の変動係数は4.3%であった。粒子間沃度分布の変動係数は11.3%であった。また、この平板粒子を低温直接透過電子顕微鏡で観察したところ、一粒子あたり10本以上の転位線が観察された。

【0124】乳剤8（本発明）の調製

乳剤8を乳剤1と同様に調製した。ただし、種晶乳剤をつくるまではゼラチンaを修飾ゼラチンb（ゼラチンaをフタル化率96%でフタル化したゼラチン）に変更して調製し、その後それを3分割した後に添加するゼラチンはゼラチンaのままとして調整した。その後、種晶乳剤の3分の1を3重量%の修飾ゼラチンb（ゼラチンaをフタル化率96%でフタル化したゼラチン）を含む水溶液1リットル中に溶解し、pAg 8.7、pH 5.6に合わせた。これを50°Cに昇温し、5.2gのKIを含む水溶液290mlと5.3gのAgNO<sub>3</sub>を含む溶液を5分間にわたり同時に添加した。その後2分後に64.7gのAgNO<sub>3</sub>を含む溶液と50gのKBrを含む溶液を一定流量で30分間にわたり添加した。その後常法のフロキュレーション法により脱塩し、ゼラチン含量が6.5重量%になるように通常のアルカリ処理ゼラチン（重量平均分子量70,000、メチオニン含率63μmol/gの

40

脱イオン化アルカリ処理骨ゼラチン)を加えて、40°CにおいてpH 6.6、pAg 8.6になるように調整した。

[0125] これに乳剤1と同様に増感色素S-6、S-7の存在下で、チオ硫酸ナトリウム、セレノシアン酸カリウム、塩化金酸とチオシアン酸カリウムにより最適に化学増感し、引き続いて臭化銀リップマン乳剤をA g量2g相当量添加し、60°Cで20分間攪拌したのち急冷して比較例の平板乳剤8を得た。

[0126] 乳剤8はAgI含量2.0mol%のAgBrI乳剤で、粒子の平均投影直径は1.96μm、平均粒子厚みは0.16μm、投影直径が0.2μm以上の全粒子\*

(1) 乳剤層

乳剤1	塗布銀量	2.15g/m <sup>2</sup>
カブラーC-5		1.5g/m <sup>2</sup>
トリクロレジルフォスフェート		1.1g/m <sup>2</sup>
ゼラチン		2.0g/m <sup>2</sup>

(2) 保護層

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアシン	塗布銀量	0.08g/m <sup>2</sup>
ナトリウム塩		1.80g/m <sup>2</sup>

[0129] 試料101に対して乳剤を下記表1に示す

\* [0130]

ように変え、試料102~108を作成した。

\* [表1]

表1

試料No.	乳剤	ゼラチン	平均投影直径 μm	直径の 変動係 数	平均アス ベクト比	平均 臭化銀 含有率	粒子間 変化度 分布
101(比較例)	1	非修飾	1.73	7.4	8.7	2.0	12.2
102( " )	2	"	1.74	8.1	9.2	2.0	34.7
103(本発明)	3	フタリ化	1.95	4.5	12.2	2.0	8.7
104(比較例)	4	"	1.97	5.1	12.3	2.0	32.1
105( " )	5	低分子ニン	2.02	11.4	12.6	2.0	15.6
106( " )	6	非修飾	1.74	38.0	8.7	2.0	37.2
107(本発明)	7	フタリ化	1.89	4.3	11.8	2.0	11.3
108( " )	8	"	1.96	4.8	12.3	2.0	23.6

[0131] これら試料101~107をウェッジフィルターを通して1/100秒間露光し、下記の組成の処理液で20°C、4分間現像し、次いで、定着、水洗、乾燥後、センシトメトリーを行ない、カブリ+0.1の濃★

処理液

1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.5g
ヒドロキノン	10g
エチレンジアミン四酢酸・二ナトリウム	2g
亜硫酸カリウム	60g
ホウ酸	4g
炭酸カリウム	20g
臭化ナトリウム	5g
ジエチレングリコール	20g
水酸化ナトリウムでpH 10.0に調整	
水を加えて	1リットル

★度を与える露光量の逆数により感度を求めた。結果を表2に示す。

[0132]

\*のうちの99%が平板粒子であり、平均アスペクト比は12.3、平均平板化度は76.6、粒子直径の変動係数は4.8%であった。粒子間沃度分布の変動係数は23.6%であった。また、この平板粒子を低温直接透過電子顕微鏡で観察したところ、一粒子あたり10本以上の転位線が観察された。

[0127] 塗布試料の作製及びその評価

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に下記組成の乳剤層及び保護層を塗布して試料101を作製した。

[0128]

【0133】次に試料101～108の試料片を、ウェッジフィルターを通して1/100秒間露光した後、25°C 60%RHの雰囲気で一定の曲率になるように折り曲げ圧力を加え、上記と同様に現像処理をし耐圧力性（露光後圧力耐性）の評価を行った。また、試料片を、25°C 60%RHの雰囲気で一定の曲率になるように折り曲げ圧力を加えた後、ウェッジフィルターを通して1/100秒間露光し、上記と同様に現像処理をし耐圧力性（露光前圧力耐性）の評価を行った。結果は、圧力を加えていない試料でのカブリ濃度と最大濃度の中間濃度を与える露光量を与えたときの圧力部での濃度変化を相対値で表した。数値が小さいほど耐圧力性に優れてい る。結果を表2に示した。

【0134】次に試料101～108の試料片を2組用意し、ウェッジフィルターを通して1/100秒間露光した後、1組は25°C 60%RHの雰囲気に14日間保存し、残りの1組はフリーザーで保存しコントロールとして、上記と同様に現像処理をし潜像保存性の評価を行った。結果はフリーザーで保存したコントロールの試料\*

## 〔第一現像液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	1.5g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0g
亜硫酸ナトリウム	30g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20g
炭酸カリウム	15g
重炭酸ナトリウム	12g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ メチル-3-ピラゾリドン	1.5g
臭化カリウム	2.5g
チオシアノ酸カリウム	1.2g
ヨウ化カリウム	2.0mg
ジエチレングリコール	13g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

\* \* \* 【0138】

## 〔反転液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	3.0g
塩化第一スズ・2水塩	1.0g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
氷酢酸	15 ミリリットル
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.00

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

\* \* \* 【0139】

## 〔発色現像液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	2.0g
亜硫酸ナトリウム	7.0g

\* に対しての25°C 60%RHの雰囲気に保存した試料の感度の相対値で表した。結果を表2に示した。

【0135】次に前記塗布試料101～108を露光後下記の工程に従い処理し、センシトメトリーを行い、特性曲線上でのD=0.2とD=1.0の点を結ぶ直線の傾きを求め、階調を求めた。結果を表2に示した。

## 【0136】処理工程

10	処理工程	時間	温 度
	第一現像	4分	38°C
	水 洗	2分	38°C
	反 転	2分	38°C
	発色現像	6分	38°C
	前漂白	2分	38°C
	漂 白	6分	38°C
	定 着	4分	38°C
	水 洗	4分	38°C
	最終 rins	1分	25°C

各処理液の組成は以下の通りであった。

## 【0137】

35

リン酸 3 ナトリウム・12水塩	36g
臭化カリウム	1.0g
ヨウ化カリウム	90mg
水酸化ナトリウム	3.0g
シトラジン酸	1.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	11g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	11.80

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

\* \* [0140]

〔前漂白〕

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0g
亜硫酸ナトリウム	6.0g
1-チオグリセロール	0.4g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.20

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

\* \* [0141]

〔漂白液〕

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩	120g
臭化カリウム	100g
硝酸アンモニウム	10g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	5.70

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

★ ★ [0142]

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	80g
亜硫酸ナトリウム	5.0g
重亜硫酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.60

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。

☆ ☆ [0143]

〔最終 rinsing 液〕

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル	
エーテル(平均重合度10)	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	7.0

[0144] 次に試料101~108の試料片を2組用意し、ウェッジフィルターを通して1/100秒間露光した後、上記工程に従い現像処理をし、現像進行性の評価を行った。ただし1組は第1現像の処理時間を2分間とし、もう1組は第1現像の処理時間を8分間として、

両者の濃度0.5を与える露光量の逆数の比の対数で表した。結果を表2に示した。

[0145]

【表2】

37  
表2

試料No.	乳 剤	感 度	粒状 性	圧力性		現像 進行 性	階調	潜 像 保存性
				露光前	露光後			
101(比較例)	1	100	100	-4	6	0.41	0.97	0.92
102( " )	2	96	98	-4	9	0.48	0.87	0.87
103(本発明)	3	125	101	-1	2	0.24	1.22	0.99
104(比較例)	4	119	105	-7	9	0.45	0.91	0.91
105( " )	5	121	104	-6	3	0.38	0.98	0.93
106( " )	6	87	117	-10	10	0.56	0.85	0.86
107(本発明)	7	123	100	-2	1	0.28	1.26	0.99
108( " )	8	122	103	-3	3	0.31	1.15	0.96

【0146】表2の結果より本発明の、NH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンの存在下で形成され单分散でかつ粒子間の沃化銀含有率の分布の狭い乳剤が、感度が高く、階調が硬調で、圧力耐性に優れ、潜像保存性に優れ、現像進行が速いことがわかる。

【0147】具体的には試料101～104の比較においてNH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンの存在下で粒子形成を行なっていない乳剤2の試料102に対し、NH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンの存在下で粒子形成を行なった乳剤4の試料104は感度、粒状は良化するが圧力性、潜像保存性、階調においては不十分である。これらの性能は沃度分布を狭くした本発明乳剤3の試料103において初めて良化していることが明らかである。また、これら性能は沃度分布のみを狭くし、NH<sub>2</sub>基が化学修飾されたゼラチンを用いていない乳剤1の試料101では良化しておらず、本発明のようにNH<sub>2</sub>基が化学\*

\*修飾されたゼラチンの存在下で粒子形成を行ない、かつ粒子間沃度分布の狭い乳剤でなければ得られない性能であることが判る。また、酸化処理を施した低メチオニン含量のゼラチンを使用した乳剤5の試料105は本発明の試料103に対して圧力性、潜像保存性で劣っていることが判る。

## 【0148】実施例2

## 試料201の作製

第16層の乳剤に実施例1の乳剤5を用いて、下塗りを施した厚み127μmの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料201とした。数字はmg当たりの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

## 【0149】

## 第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.10g
ゼラチン	1.90g
紫外線吸収剤U-1	0.10g
紫外線吸収剤U-3	0.040g
紫外線吸収剤U-4	0.10g
高沸点有機溶媒Oii-1	0.10g

## 【0150】

## 第2層：中間層

ゼラチン	0.40g
化合物Cpd-C	5.0mg
化合物Cpd-J	5.0mg
化合物Cpd-K	3.0mg
高沸点有機溶媒Oii-3	0.10g
染料D-4	0.80mg

## 【0151】

## 第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃奥化銀乳剤(平均粒径

0.06μm、変動係数18%、AgI含量1モル%)

銀量	0.050g
銀量	0.030g
	0.40g

【0152】

## 第4層：低感度赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0. 30 g
乳剤B	銀量	0. 20 g
ゼラチン		0. 80 g
カブラーC-1		0. 15 g
カブラーC-2		0. 050 g
カブラーC-3		0. 050 g
カブラーC-9		0. 050 g
化合物C p d - C		5. 0 mg
化合物C p d - J		5. 0 mg
高沸点有機溶媒O i I - 2		0. 10 g
添加物P-1		0. 10 g

【0153】

## 第5層：中感度赤感性乳剤層

乳剤B	銀量	0. 20 g
乳剤C	銀量	0. 30 g
ゼラチン		0. 80 g
カブラーC-1		0. 20 g
カブラーC-2		0. 050 g
カブラーC-3		0. 20 g
高沸点有機溶媒O i I - 2		0. 10 g
添加物P-1		0. 10 g

【0154】

## 第6層：高感度赤感性乳剤層

乳剤D	銀量	0. 40 g
ゼラチン		1. 10 g
カブラーC-1		0. 30 g
カブラーC-2		0. 10 g
カブラーC-3		0. 70 g
添加物P-1		0. 10 g

【0155】

## 第7層：中間層

ゼラチン		0. 60 g
添加物M-1		0. 30 g
混色防止剤C p d - 1		2. 6 mg
染料D-5		0. 020 g
染料D-6		0. 010 g
化合物C p d - J		5. 0 mg
高沸点有機溶媒O i I - 1		0. 020 g

【0156】

## 第8層：中間層

表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤（平均粒径0. 06  
 $\mu\text{m}$ 、変動係数16%、Ag I含量0. 3モル%）

銀量	0. 020 g
銀量	0. 020 g
ゼラチン	1. 00 g
添加物P-1	0. 20 g
混色防止剤C p d - A	0. 10 g
化合物C p d - C	0. 10 g

[0157]

## 第9層：低感度感性乳剤層

乳剤E	銀量	0. 10 g
乳剤F	銀量	0. 20 g
乳剤G	銀量	0. 20 g
ゼラチン		0. 50 g
カブラーC-4		0. 10 g
カブラーC-7		0. 050 g
カブラーC-8		0. 10 g
化合物Cpd-B		0. 030 g
化合物Cpd-D		0. 020 g
化合物Cpd-E		0. 020 g
化合物Cpd-F		0. 040 g
化合物Cpd-J		10 mg
化合物Cpd-L		0. 020 g
高沸点有機溶媒Oii-1-1		0. 10 g
高沸点有機溶媒Oii-1-2		0. 10 g

[0158]

## 第10層：中感度感性乳剤層

乳剤G	銀量	0. 30 g
乳剤H	銀量	0. 10 g
ゼラチン		0. 60 g
カブラーC-4		0. 070 g
カブラーC-7		0. 050 g
カブラーC-8		0. 050 g
化合物Cpd-B		0. 030 g
化合物Cpd-D		0. 020 g
化合物Cpd-E		0. 020 g
化合物Cpd-F		0. 050 g
化合物Cpd-L		0. 050 g
高沸点有機溶媒Oii-1-2		0. 010 g

[0159]

## 第11層：高感度感性乳剤層

乳剤I	銀量	0. 50 g
ゼラチン		1. 00 g
カブラーC-4		0. 20 g
カブラーC-7		0. 10 g
カブラーC-8		0. 050 g
化合物Cpd-B		0. 080 g
化合物Cpd-E		0. 020 g
化合物Cpd-F		0. 040 g
化合物Cpd-K		5. 0 mg
化合物Cpd-L		0. 020 g
高沸点有機溶媒Oii-1-1		0. 020 g
高沸点有機溶媒Oii-1-2		0. 020 g

[0160]

## 第12層：中間層

ゼラチン	0. 60 g
化合物Cpd-L	0. 050 g
高沸点有機溶媒Oii-1-1	0. 050 g

[0161]

## 第13層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量 0. 070 g
ゼラチン	1. 10 g
混色防止剤C p d - A	0. 010 g
化合物C p d - L	0. 010 g
高沸点有機溶媒O i l - 1	0. 010 g

[0162]

## 第14層：中間層

ゼラチン	0. 60 g
------	---------

[0163]

## 第15層：低感度青感性乳剤層

乳剤J	銀量 0. 20 g
乳剤K	銀量 0. 30 g
ゼラチン	0. 80 g
カブラーC - 5	0. 20 g
カブラーC - 6	0. 10 g
カブラーC - 10	0. 40 g

[0164]

## 第16層：中感度青感性乳剤層

乳剤5	銀量 0. 60 g
ゼラチン	0. 90 g
カブラーC - 5	0. 10 g
カブラーC - 6	0. 10 g
カブラーC - 10	0. 60 g

[0165]

## 第17層：高感度青感性乳剤層

乳剤N	銀量 0. 20 g
乳剤O	銀量 0. 20 g
ゼラチン	1. 20 g
カブラーC - 5	0. 10 g
カブラーC - 6	0. 10 g
カブラーC - 10	0. 60 g
高沸点有機溶媒O i l - 2	0. 10 g

[0166]

## 第18層：第1保護層

ゼラチン	0. 70 g
紫外線吸収剤U - 1	0. 20 g
紫外線吸収剤U - 2	0. 050 g
紫外線吸収剤U - 5	0. 30 g
ホルマリンスカベンジャーC p d - H	0. 40 g
染料D - 1	0. 15 g
染料D - 2	0. 050 g
染料D - 3	0. 10 g

[0167]

## 第19層：第2保護層

コロイド銀	銀量 0. 10 mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0. 06 μm、Ag I含量 1モル%）	銀量 0. 10 g
ゼラチン	0. 40 g

[0168]

## 第20層：第3保護層

ゼラチン	0. 40 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径 1. 5 μ）	0. 10 g
メチルメタクリレートとアクリル酸の4:6の共重合体 (平均粒径 1. 5 μ)	0. 10 g
シリコーンオイル	0. 030 g
界面活性剤W-1	3. 0 mg
界面活性剤W-2	0. 030 g

[0169] また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1, 2-ベンジル。

10\* ズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-安息香酸ブチルエステルを添加した。

[0170]  
【表3】

表3

試料301に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

乳剤名	粒子の特徴	球相当		
		平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	AgI含率 (%)
A	単分散14面体粒子	0. 28	1. 6	4. 0
B	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 30	1. 0	4. 0
C	単分散立方体粒子	0. 38	1. 0	5. 0
D	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比3. 0	0. 68	8	2. 0
E	単分散立方体粒子	0. 20	1. 7	4. 0
F	単分散14面体粒子	0. 25	1. 6	4. 0
G	単分散立方体内部潜像型粒子	0. 40	1. 1	4. 0
H	単分散立方体粒子	0. 50	9	3. 5
I	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比5. 0	0. 80	1. 0	2. 0
J	単分散立方体粒子	0. 30	1. 8	4. 0
K	単分散14面体粒子.	0. 45	1. 7	4. 0
N	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比6. 0	1. 00	1. 0	1. 5
O	単分散平板状粒子, 平均アスペクト比8. 0	1. 20	1. 5	1. 5

[0171]

【表4】

表4

## 乳剤A～Iの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol 当たりの添加量(g)
A	S-2	0.025
	S-3	0.25
	S-8	0.010
B	S-1	0.010
	S-3	0.25
	S-8	0.010
C	S-1	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.25
D	S-8	0.010
	S-2	0.010
	S-3	0.10
E	S-8	0.010
	S-4	0.50
	S-5	0.10
F	S-4	0.30
	S-5	0.10
	S-9	0.25
G	S-4	0.08
	S-5	0.05
	S-9	0.05
H	S-4	0.20
	S-5	0.060
	S-9	0.050
I	S-4	0.30
	S-5	0.070
	S-9	0.10

[0172]

\* \* [表5]

表5

## 乳剤J～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	ハロゲン化銀1mol 当たりの添加量(g)
J	S-6	0.050
	S-7	0.20
K	S-6	0.05
	S-7	0.20
N	S-6	0.040
	S-7	0.15
O	S-6	0.060
	S-7	0.22

[0173]

【化1】

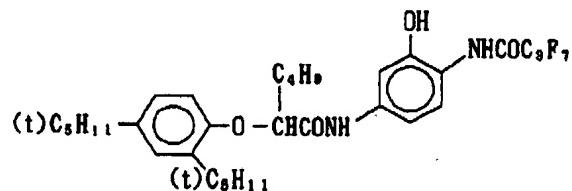
(26)

特開平9-197595

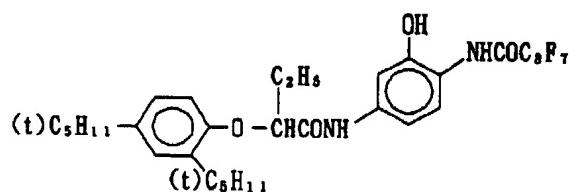
49

50

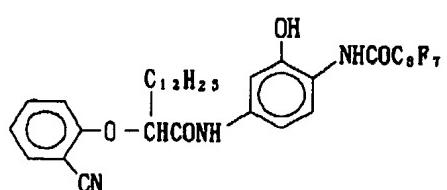
C - 1



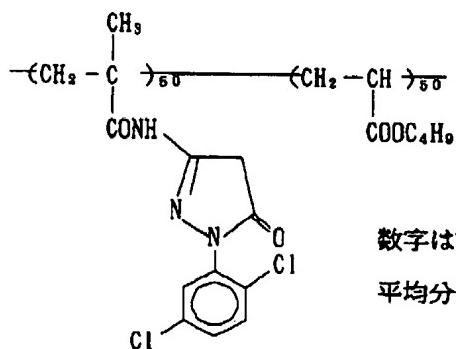
C - 2



C - 3



C - 4



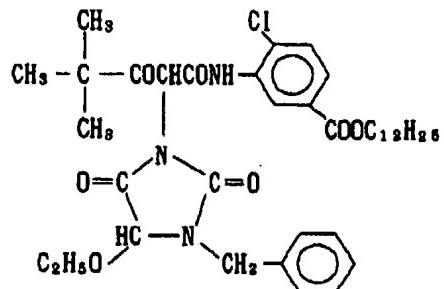
数字は重量%

平均分子量：約25,000

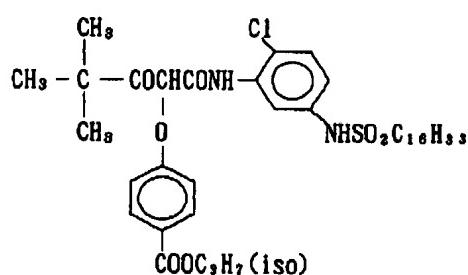
【0174】

【化2】

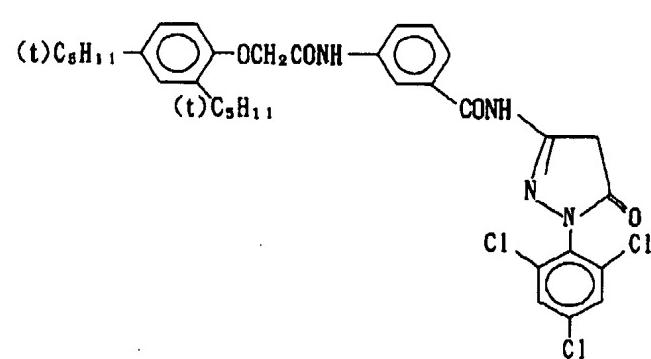
(27)

C-5<sup>51</sup>

C-6



C-7



[0175]

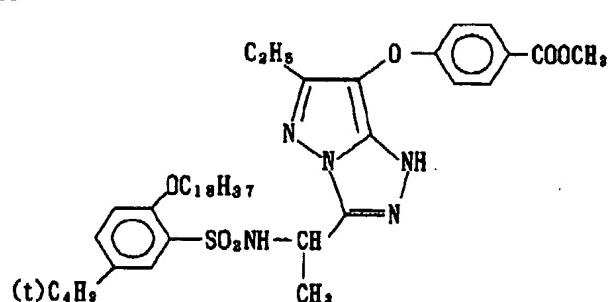
[化3]

(28)

特開平9-197595

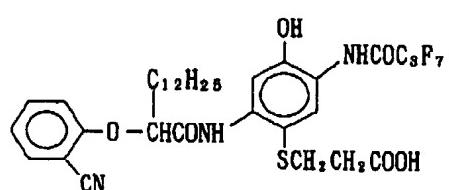
53

C-8

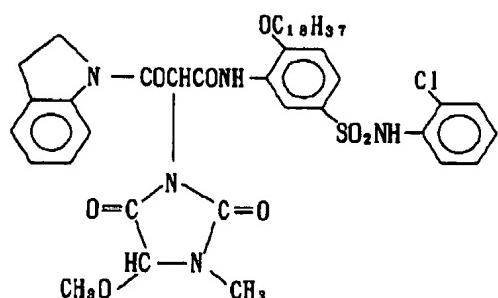


54

C-9



C-10



[0176]

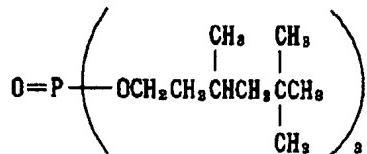
【化4】

55

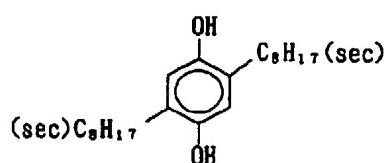
Oil-1 フタル酸ジブチル

Oil-2 リン酸トリクレジル

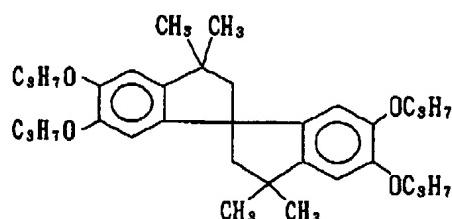
Oil-3



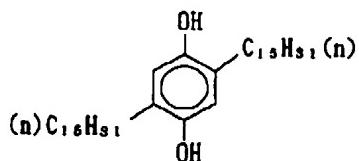
Cpd-A



Cpd-B



Cpd-C



[0177]

【化5】

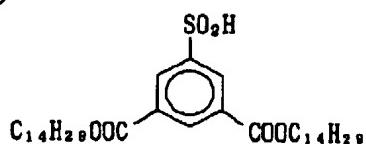
(30)

特開平9-197595

58

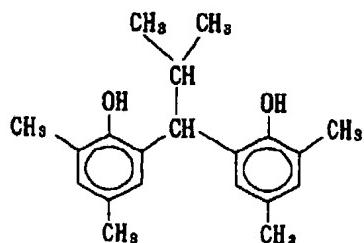
C p d - D

57

[0178]  
[化6]

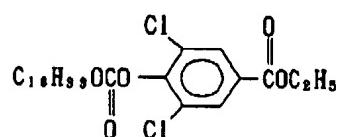
C p d - E

10



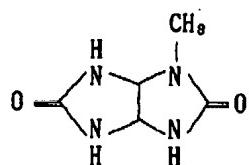
C p d - F

20



C p d - H

30

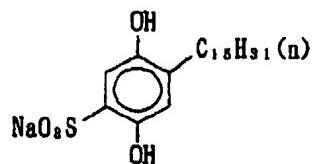


(31)

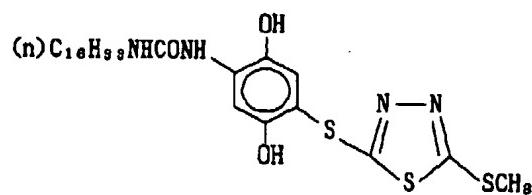
特開平9-197595

C p d - I  
59

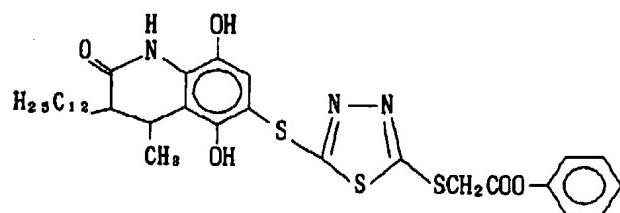
60



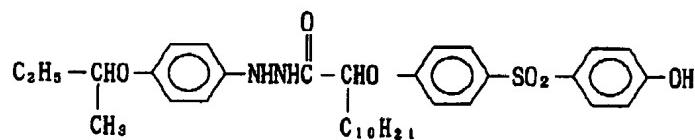
C p d - J



C p d - K



C p d - L

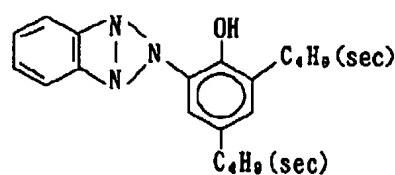


[0179]

[化7]

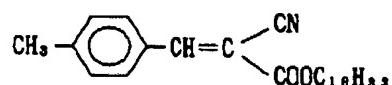
(32)

特開平9-197595

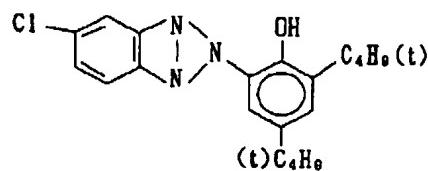
U-1  
61

62

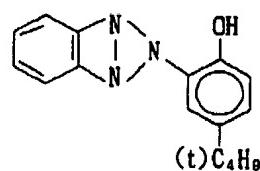
U-2



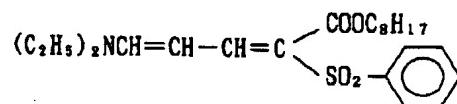
U-3



U-4



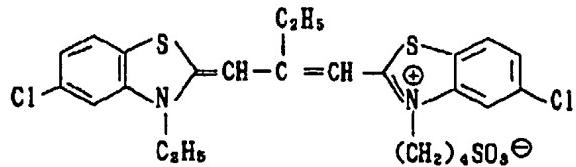
U-5



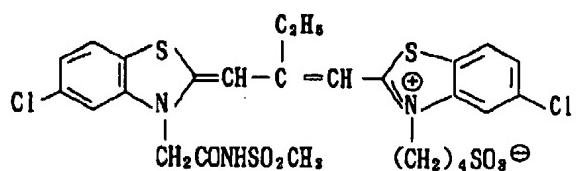
[0180]

[化8]

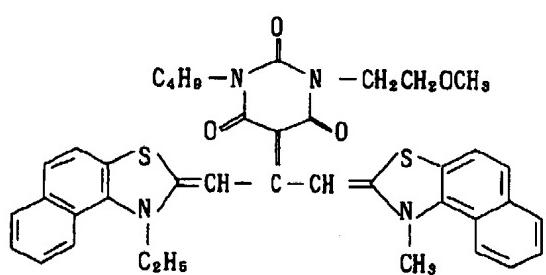
(33)

S-1<sup>63</sup>

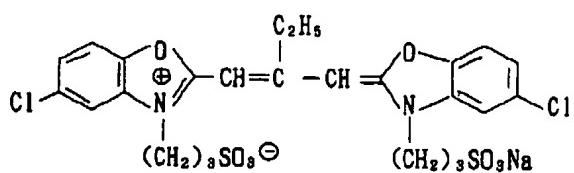
S-2



S-3

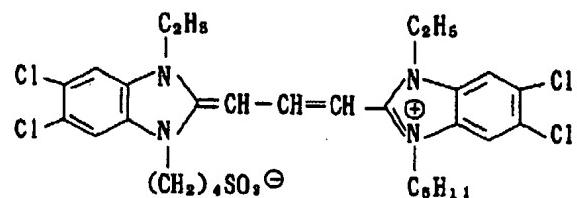


S-4



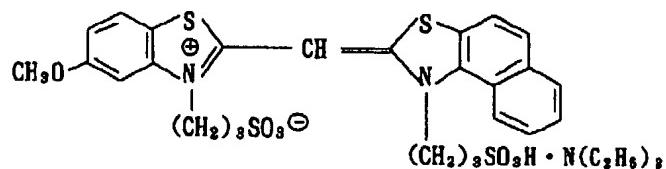
[0181]

[化9]

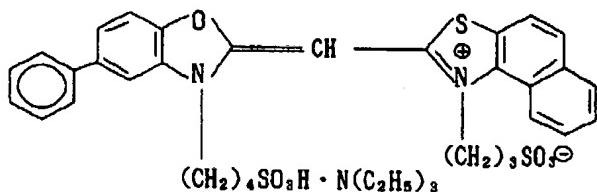
S-5<sup>65</sup>

66

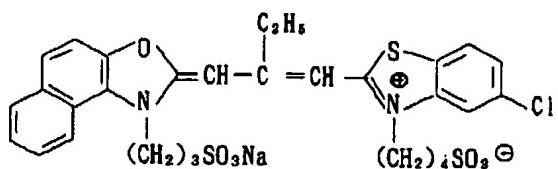
S-6



S-7

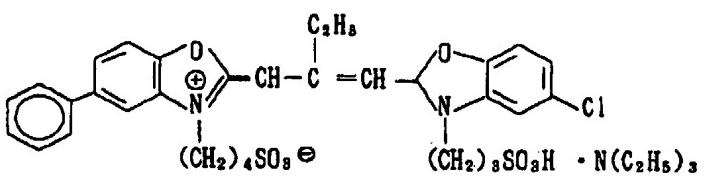


S-8



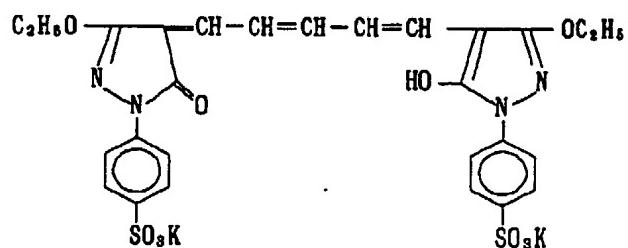
[0182]

[化10]

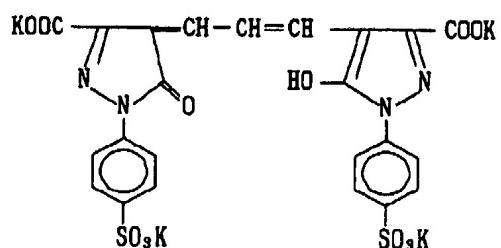
S-9<sup>67</sup>

68

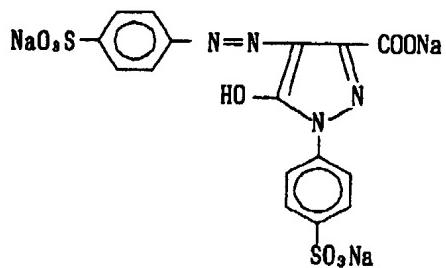
D-1



D-2



D-3

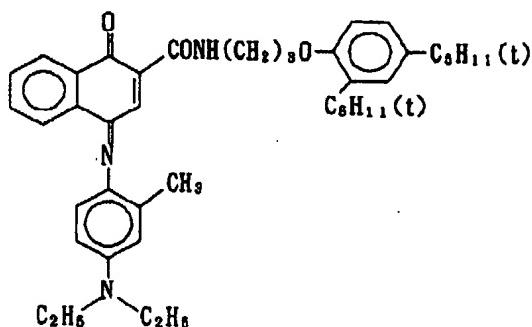


(36)

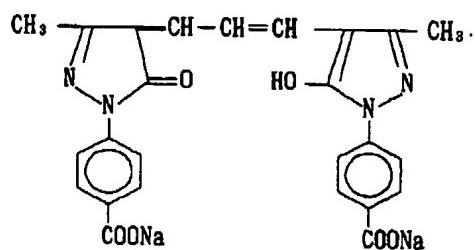
特開平9-197595

69  
D-4

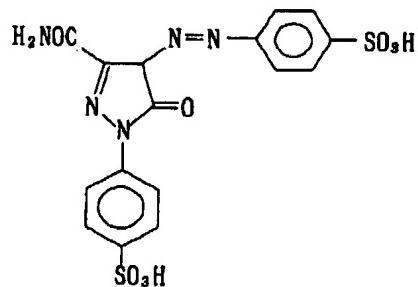
70



D-5



D-6

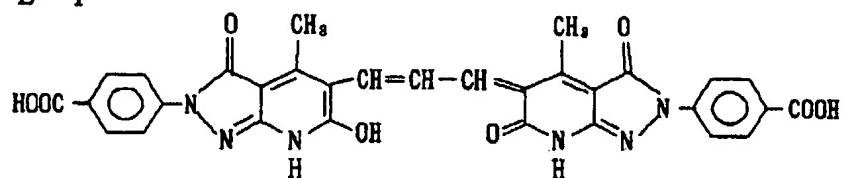


【0184】

【化12】

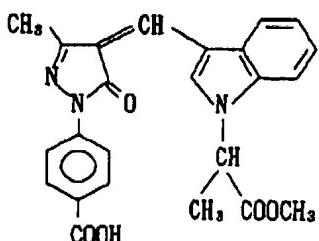
71

E - 1

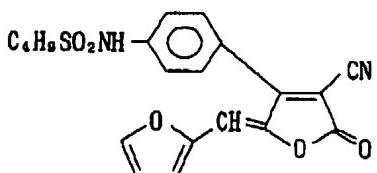


72

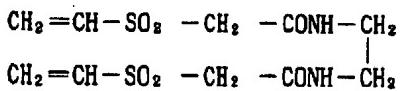
E - 2



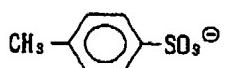
E - 3



H - 1



W - 1



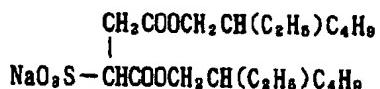
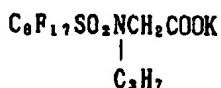
(38)

特開平9-197595

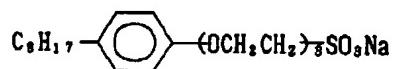
<sup>73</sup>  
W-2

W-3

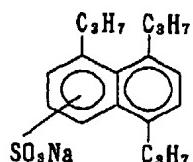
74



W-4



W-5

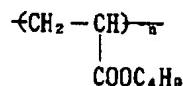
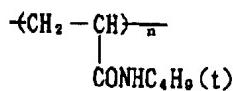


W-6

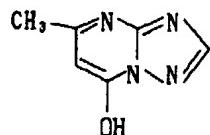


P-1

M-1



F-1

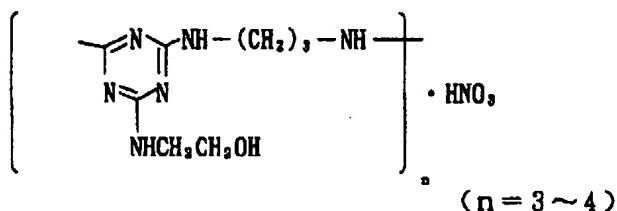


[0186]

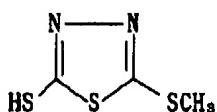
[化14]

F-2<sup>75</sup>

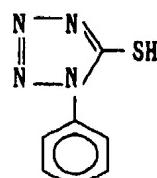
76



F-3



F-4



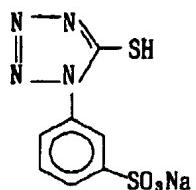
F-5



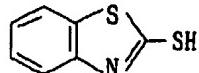
F-6



F-7



F-8



【0187】試料201に対して第16層の乳剤6をそれぞれ乳剤1~8に変更して試料202~208を作成した。

【0188】まず、これら試料の耐圧力性の評価を行った。試料201~208の試料片を、ウェッジフィルターを通して1/100秒間露光した後、25°C 60%RHの雰囲気で一定の曲率になるように折り曲げ圧力を加え、上記と同様に現像処理をし耐圧力性（露光後圧力耐性）の評価を行った。結果は、圧力を加えていない試料で濃度1.5を与える露光量を試料に与えたときの圧力部での濃度変化の相対値で表した。数値が小さいほど耐

40 圧力性に優れている。

【0189】次にこれら試料の保存性の評価を行った。試料201~208の試料片を2組用意し、ウェッジフィルターを通して1/100秒露光した後1組は室温で、もう1組は35°C 60%RHの条件下で7日間保存し、その後下記の条件で現像処理を行ない、濃度測定を行なった。室温保存したサンプルの濃度測定値をコントロールとして、35°C 60%RHで保存したサンプルの濃度測定値との差を比較した。それぞれの試料に対して、イエローの最大濃度の差およびイエロー濃度1.0を与える露光量の逆数の比を求めた。結果を表6に示

す。

[0190]

## \* [表6]

\*

表6

試料No.	第16層乳剤	感度	粒状	圧力性	潜像保存性
201(比較例)	乳剤6	100	100	10	0.86
202( " )	乳剤1	107	85	8	0.92
203( " )	乳剤2	105	84	7	0.88
204(本発明)	乳剤3	122	85	1	0.99
205(比較例)	乳剤4	117	86	7	0.82
206( " )	乳剤5	119	87	4	0.84
207(本発明)	乳剤7	121	85	1	0.99
208( " )	乳剤8	119	85	3	0.86

[0191] 現像処理条件を以下に示す。

処理工程	時間	温 度	※ 前漂白	2分	38°C
			漂 白	6分	38°C
第一現像	6分	38°C	定 着	4分	38°C
水 洗	2分	38°C	水 洗	4分	38°C
反 転	2分	38°C	最終リンス	1分	25°C
発色現像	6分	38°C	※20		

[0192] 各処理液の組成は以下の通りであった。

## 〔第一現像液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	1.5g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0g
亜硫酸ナトリウム	30g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20g
炭酸カリウム	15g
重炭酸ナトリウム	12g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ メチル-3-ピラゾリドン	1.5g
臭化カリウム	2.5g
チオシアノ酸カリウム	1.2g
ヨウ化カリウム	2.0mg
ジエチレングリコール	13g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	9.60

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。

★ ★ [0193]

## 〔反転液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	3.0g
塩化第一スズ・2水塩	1.0g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
冰酢酸	15 ミリリットル
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.00

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

☆ ☆ [0194]

## 〔発色現像液〕

ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	2.0g
--------------------------------------	------

79

亜硫酸ナトリウム	7.0g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36g
臭化カリウム	1.0g
ヨウ化カリウム	90mg
水酸化ナトリウム	3.0g
シトラジン酸	1.5g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	11g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	11.80

pHは硫酸又は水酸化カリウムで調整した。 \* \* [0195]

〔前漂白〕

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	8.0g
亜硫酸ナトリウム	6.0g
1-チオグリセロール	0.4g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.20

pHは酢酸又は水酸化ナトリウムで調整した。 \* \* [0196]

〔漂白液〕

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩	2.0g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩	120g
臭化カリウム	100g
硝酸アンモニウム	10g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	5.70

pHは硝酸又は水酸化ナトリウムで調整した。 ★ ★ [0197]

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	80g
亜硫酸ナトリウム	5.0g
重亜硫酸ナトリウム	5.0g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	6.60

pHは酢酸又はアンモニア水で調整した。 ☆ ☆ [0198]

〔最終 rinsing 液〕

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル	
エーテル(平均重合度10)	0.3 g
ポリマレイン酸(平均分子量2,000)	0.1 g
水を加えて	1000 ミリリットル
pH	7.0

〔0199〕表6の結果より、本発明乳剤を含む試料は感度、粒状に優れかつ圧力性、保存性もよいことが判ることがわかる。

〔0200〕実施例3

実施例2の試料201~208と同一の感材層を有する試料301~308を下記のように作成した。

1) 支持体

50 本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作製し

た。市販のポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー-100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製)2重量部とを常法により乾燥した後、300°Cにて溶融後、T型ダイから押し出し140°Cで3.0倍の縦延伸を行い、続いて130°Cで3.0倍の横延伸を行い、さらに250°Cで6秒間熱固定して厚さ90μmのPENフィルムを得た。さらに、その一部を直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110°C、48時間の熱履歴を与えた。

## 2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理、および火炎処理をした後、\*

ゼラチン	3 g
蒸留水	25 ml
ソジウム α-スルホージ-2-エチルヘキシルサクシネート	0.05 g
ホルムアルデヒド	0.02 g
サリチル酸	0.1 g
ジアセチルセルロース	0.5 g
p-クロロフェノール	0.5 g
レゾルシン	0.5 g
クレゾール	0.5 g
(CH <sub>2</sub> =CHSO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NHCO) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	0.2 g
トリメチロールプロパンのアジリジン3倍モル付加物	0.2 g
トリメチロールプロパン-トルエンジイソシアナートの3倍モル付加物	0.2 g
メタノール	15 ml
アセトン	85 ml
ホルムアルデヒド	0.01 g
酢酸	0.01 g
濃塩酸	0.01 g

## [0201] 3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面に、バック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層、および滑り層を塗設した。

## 3-1) 帯電防止層の塗設

## 3-1-1) 導電性微粒子分散液(酸化スズ-酸化アンチモン複合物分散液)の調製

塩化第二スズ水和物230重量部と三塩化アンチモン23重量部をエタノール3000重量部に溶解し、均一溶液を得た。この溶液に、1Nの水酸化ナトリウム水溶液を前記溶液のpHが3になるまで滴下し、コロイド状酸化第二スズと酸化アンチモンの共沈殿を得た。得られた共沈殿を50°Cに24時間放置し、赤褐色のコロイド状沈殿を得た。

[0202] 赤褐色コロイド状沈殿を遠心分離により分離した。過剰なイオンを除くため、沈殿に水を加え遠心※

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液	20重量部
ゼラチン	2重量部
水	27重量部
メタノール	60重量部

\*それぞれの面に下記組成の下塗液を塗布して、下塗層を延伸時高温面側に設けた。コロナ放電処理はピラーPillar社製ソリッドステートコロナ処理機6 KVAモデルを用い、30cm幅支持体を20m/minで処理する。このとき、電流・電圧の読み取り値より、被処理物は0.375 KV·A/m<sup>2</sup>の処理がなされた。処理時の放電周波数は、9.6 KHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは、1.6mmであった。又UV放電処理は、75°Cで加熱しながら放電処理した。さらにグロー放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

10 放電処理は、円柱電極で3000Wで30秒間照射した。

※分離によって水洗した。この操作を3回繰り返し、過剰イオンを除去した。過剰イオンを除去したコロイド状沈殿200重量部を水1500重量部に再分散し、650°Cに加熱した焼成炉に噴霧し、青味がかった平均粒径0.005μmの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の微粒子粉末を得た。この微粒子粉末の比抵抗は5Ω·cmであった。上記の微粒子粉末40重量部と水60重量部の混合液をpH7.0に調製し、攪拌機で粗分散の後、横型サンドミル(商品名ダイノミル: WILLYA. BACHOFENAG製)で滞留時間が30分になるまで分散して調製した。この時の二次凝聚体の平均粒径は約0.04μmであった。

[0203] 3-1-2) 導電性層の塗設  
下記の处方による導電性層を乾燥膜厚が0.2μmになるように塗布し、115°Cで60秒間乾燥した。

3-1-1) で作製の導電性微粒子分散液	20重量部
ゼラチン	2重量部
水	27重量部
メタノール	60重量部

p-クロロフェノール  
レゾルシン  
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル

得られた導電性膜の抵抗は、 $10^{10}$  (100V) であり、優れた帯電防止性能を有するものであった。

### 3-2) 磁気記録層の塗設

磁性体 Co-被着  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (長軸0.14 μm、単軸0.03 μm) の針状、比表面積4.1 m<sup>2</sup>/g、飽和磁化8.9 emu/g、表面は酸化アルミニと酸化珪素でそれぞれFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2重量%で表面処理されている、保磁力9.30 Oe、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>比は6/94) 1100 g を水220 g 及びポリ\*

上記表面処理済み磁性粒子  
シアセチルセルロース  
メチルエチルケトン  
シクロヘキサン

さらに、下記の処方でサンドミル (1/4 G) で200 rpm、4時間微細分散した。

上記混練品

シアセチルセルロース  
メチルエチルケトン  
シクロヘキサン

さらにシアセチルセルロースと、硬化剤としてトリメチロールプロパンートルエンジイソシアナートの3倍モル付加物をバインダーに対して20 wt%添加した。得られた液の粘度が約80 cpとなるように、等量のメチルエチルケトンとシクロヘキサンで希釈した。又、塗布は、上記の導電性層の上にバーコーターで膜厚が1.2 μmとなるように行なった。磁性体の量は0.6 g/m<sup>2</sup>となるよう塗布した。またマット剤としてシリカ粒子(0.3 μm)と研磨剤の酸化アルミニ(0.5 μm)をそれぞれ10 mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。乾燥は11★30

シアセチルセルロース  
 $C_6H_{12}CH(OH)C_{12}H_{22}COOC_{12}H_{22}$  (化合物a)  
 $C_{12}H_{22}O(CH_2CH_2O)_nH$  (化合物b)

なお、化合物a/化合物b (6:9) は、キシレンとブロビレングリコールモノメチルエーテル (容量比1:1) 溶媒中で105°Cに加熱、溶解し、この液を10倍量のブロビレングリコールモノメチルエーテル (25°C) に注加して微細分散液とした。さらに5倍量のアセトン中で希釈した後、高圧ホモジナイザー (200気圧) で再分散し、分散物 (平均粒径0.01 μm) にしてから添加して用いた。得られた滑り層の性能は、動摩擦係数0.06 (5 mmのステンレス硬球、荷重100 g、スピード6 cm/minute)、静摩擦係数0.07 (クリップ法) であり、優れた特性を有する。また後述する乳剤面との滑り特性も動摩擦係数0.12であった。

### 【0206】4) 感材層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、実施例2の試料201~207と同様の組成の各層を重層塗布し、試料301~307を作成した。

【0207】以上のように作成した感光材料を24 mm

0.5重量部  
2重量部  
0.01重量部

\* (重合度16) オキシエチレンプロピルトリメトキシランのシランカップリング剤を150 g 添加して、オープンニーダーで3時間良く混練した。この粗分散した粘性のある液を70°Cで一昼夜乾燥し、水を除去した後、110°C、1時間加熱して表面処理をした磁性粒子を作製した。さらに以下の処方で、再びオープンニーダーにて混練した。

【0204】

1000 g  
17 g  
100 g  
100 g

100 g  
60 g  
300 g  
300 g

★ 5°C、6分実施した (乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115°Cとなっている)。X-ライトのステータスMでブルーフィルターを用いた時の、磁気記録層のD<sup>2</sup>の色濃度の増加分は、約0.1であった。また、磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2 emu/m<sup>2</sup>、保磁力9.230 Oe、角形比は6.5%であった。

【0205】3-3) 滑り層の調製

下記処方液を化合物の固形分塗布量が下記のようになるように塗布し、110°Cで5分乾燥させて滑り層を得た。

25 mg/m<sup>2</sup>  
6 mg/m<sup>2</sup>  
9 mg/m<sup>2</sup>

幅、160 cmに裁断し、さらに感光材料の長さ方向の片面幅方向から0.7 mmの所に2 mm四方のパーフォレーションを5.8 mm間隔で2つ設ける。この2つのセットを3.2 mm間隔で設けたものを作成し、米国特許第5,296,887号のFIG.1~FIG.7に説明されているプラスチック製のフィルムカートリッジに収納した。この試料に磁気記録層の塗布面側からヘッドギャップ5 μm、ターン数2000の入出力可能なヘッドを用いて、感光材料の上記パーフォレーションの間に100 mm/sの送り速度でFM信号を記録した。FM信号記録後、乳剤面に1000 cmsの全面均一露光を与えて以下に記載の方法で各々の処理を行なったのち、再び元のプラスチック製のフィルムカートリッジに収納した。このサンプルについても、実施例2と同様の評価を行ない、感度、粒状性、保存性及び圧力性の評価を行なったが、実施例2と同様本発明の効果が確認された。